

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le diplôme de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Jacques BLIN

Ingénieur-Chimiste E.S.C.M.

ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS ET DE LA STRUCTURE
DE LA LAINE AU COURS DU SÉCHAGE SOUS TENSION

Soutenue le 31 Octobre 1969 devant la Commission d'Examen

MM. A. DELUZARCHE

R. WEY

R.A. SCHUTZ

Président

Examineurs

Doyen

Doyens Honoraires

Professeurs Honoraires

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le diplôme de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Jacques BLIN

Ingénieur-Chimiste E.S.C.M.

ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS ET DE LA STRUCTURE
DE LA LAINE AU COURS DU SÉCHAGE SOUS TENSION

Soutenue le 31 Octobre 1969 devant la Commission d'Examen

MM. A. DELUZARCHE

Président

R. WEY

R.A. SCHUTZ

Examineurs

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le diplôme de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Jacques BLIN

Ingénieur Chimiste E.S.C.M.



ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS ET DE LA STRUCTURE
DE LA LAINE AU COURS DU SÈCHAGE SOUS TENSION

Soutenue le 31 Octobre 1988 devant la Commission d'Examen

Président	MM. A. DELUZARCHE
Examinateurs	R. WEY
	P. A. SCHUTZ

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DES SCIENCES

<u>Doyen</u>	: Professeur J.H.VIVIEN
<u>Doyens Honoraires</u>	: A.KIRRMANN, P.LACROUTE, H.J.MARESQUELLE, G.MILLOT
<u>Professeurs Honoraires</u>	: P.DE BEAUCHAMP, L.BOISSELET, H.CARTAN, G.CERF, C.CHABAUTY, A.CHRETEN, J.DENY, Ch.EHRESMANN, M.FRECHET, Mle S.GILLET, A.HEE, R.HOCART, A.KIRRMANN, G.LEMEE, P.L'HERITIER, A.LICHNEROWICZ, L.NEEL, Ch.SADRON, E.TERROINE, R.THIRY, H.VILLAT, H.WEISS, Et.WOLFF, J.YVON

Maître de Conférences Honoraire : R.WEIL

Professeurs :

H.J.MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A.ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H.FORESTIER	T.	Chimie générale
J.ROTHE	T.	Physique du Globe
P.LACROUTE	T.	Astronomie
J.H.VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A.MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S.GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L.SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J.BYE	T.	Chimie Physique
R.LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle M.PEREY	T.	Chimie nucléaire
S.GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P.JOLY	T.	Biologie générale
H.BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P.CUER	T.	Physique générale et physique corpus- culaire
G.MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R.LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H.SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R.ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle A.GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S.NIKITINE	T.	Physique générale
F.STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B.WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J.BRENET	T.	Electrochimie
G.OURISSON	T.T.P.	Chimie
A.COCHÉ	T.T.P.	Physique nucléaire
R.CERF	T.	Physique générale
J.FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P.TAGLANG	T.	Physique
J.P.LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A.DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B.DONNET	T.T.P.	Chimie Physique

R.ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A.ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L.HIRTH	T.	Microbiologie
A.SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J.COGE	T.T.P.	Géologie
A.FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A.GALLMANN	T.T.P.	Physique
P.MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P.EBEL	T.	Chimie biologique
J.PARROD	T.T.P.	Chimie
R.WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D.MAGNAC	T.T.P.	Physique
M.DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P.ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D.BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
M.ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E.DANIEL	T.	Physique expérimentale
P.CHEVALLIER	T.	Physique
J.GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P.CARTIER	T.	Mathématiques
G.REEB	T.	Topologie
F.NORGUET	T.	Analyse supérieure
R.CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J.WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M.BRINI	P.S.C.	Chimie
G.PERNY	P.S.C.	Physique
R.BARO	P.S.C.	Physique
H.DURANTON	P.S.C.	Botanique
R.WEISS	T.T.P.	Chimie
P.FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J.LERAY	P.S.C.	Physique
J.P.SCHWING	P.S.C.	Chimie
M.SIESKIND	P.S.C.	Physique
G.MONSONEGO	T.	Physique
P.GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C.WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères industriels
P.A.MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G.WEILL	P.S.C.	Physique
J.M.BLOCH	T.	Chimie
A.CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E.FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J.LUCAS	P.S.C.	Géologie
G.GLAESER	T.	Mathématiques
J.J.THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale
J.H.WEIL	P.S.C.	Chimie biologique
D.FOATA	P.S.C.	Mathématiques

Professeurs associés :

S.R.DE GROOT	Physique
R.MARCHESSAULT	Physicochimie macromoléculaire
G.LUMER	Mathématiques
R.MORIARTY	Chimie organique
J.AUSLANDER	Physique corpusculaire

Maîtres de Conférences :

H.DANAN	Physique
Mme Ch.WINTER	Physique
J.P.EBERHART	Minéralogie
Mme D.CAGNIANT	Chimie
X.FERNIQUE	Mathématiques
J.STREITH	Chimie
F.GAUTHIER	Physique propédeutique
G.SUTTER	Physique électronique
J.L.VERDIER	Mathématiques
J.M.LEHN	Chimie
Cl.ROBERT	Physique
M.LACROUTE	Biologie végétale
M.GOUNOT	Botanique
J.PRADINES	Mathématiques
A.GIRARDIE	Biologie animale
F.BECKER	Physique mathématique
J.DEHAND	Chimie minérale
Cl.GOBBILLON	Mathématiques
M.KAROUBI	Mathématiques
A.MIGNOT	Mathématiques appliquées

Maîtres de Conférences Associés :

V.AVANISSIAN	Mathématiques
--------------------	---------------

Secrétaire : G.SAINT-PE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553609_0023

A ma Famille

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur Richard Adrien SCHUTZ

En hommage respectueux

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>1. INTRODUCTION</u>	1
<u>2. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	2
2.1. STRUCTURE DE LA LAINE SANS CONTRAINTE MECANIQUE	2
2.1.1. Structure chimique primaire de la laine	2
2.1.2. Structure supramoléculaire	4
2.1.3. Structure à l'échelle de la fibre	4
2.2. REPONSES DE LA LAINE AUX INFLUENCES MECANQUES (A SEC) ...	8
2.3. SYSTEME EAU-LAINE	9
2.3.1. Sorption (eau-vapeur)	9
2.3.2. Effet de l'eau liquide sur les propriétés rhéolo- giques	10
2.3.3. Désorption d'eau (séchage)	11
2.3.4. Fixage	12
2.4. STRUCTURES PROPOSEES	15
2.4.1. Modèle de FEUGHELMAN	15
2.4.2. Théorie "structurale unifiée" de SKERTCHLY	15
<u>3. CONCLUSIONS DES RECHERCHES BIBLIOGRAPHIQUES ET PROJET DE TRAVAIL</u>	17
<u>4. PARTIE EXPERIMENTALE</u>	19
4.1. ETUDE DU COMPORTEMENT AU SECHAGE DE LA LAINE MOUILLEE PAR TREMPAGE	19
4.1.1. Conditions expérimentales	19
4.1.1.1. Contrôle de saturation	20
4.1.1.2. Principe de la conduite des essais de sé- chage	26
4.1.1.3. Contrôle de siccité	26
4.1.2. Etudes sur filés	27
4.1.2.1. Nature	27
4.1.2.2. Purification	27
4.1.2.3. Caractéristiques	29
4.1.2.4. Mesures de résistances électriques pour suivre l'évolution de la siccité des filés	31

	Pages
4.1.2.5. Etude des variations de longueur de filés sous charges différentes pendant le séchage	33
4.1.2.6. Etude des variations de longueur de filés de différentes torsions à même charge de séchage	35
4.1.2.7. Etude des variations de longueur de filés de torsion différentes et sous charges de séchage variées	37
4.1.2.8. Etude des variations de longueur de filés à même charge de séchage, torsion, humidité relative de séchage, mais températures de séchage différentes	39
4.1.2.9. Etude des variations de longueur de filés fonction du coefficient de torsion du filé et de l'humidité relative de l'air	39
4.1.2.10 Fatigue au séchage de filés de laine	41
4.1.3. Etudes sur mèches	45
4.1.3.1. Matière	45
4.1.3.2. Purification	47
4.1.3.3. Caractéristiques	47
4.1.3.4. Phénoménologie du retrait au séchage	47
4.1.3.5. Mesures des variations de poids d'eau contenus dans une mèche de laine au cours du séchage	51
4.1.3.6. Etude des variations de longueur de mèches tordues à même charge de séchage, mais de torsions différentes	53
4.1.3.7. Conclusions pratiques de cette étude du comportement au séchage	55
4.2. ETUDE DES VARIATIONS DE STRUCTURES	57
4.2.1. Chaleurs de mouillage de mèches de fibres	57
4.2.1.1. Chaleurs de mouillage de fibres ayant été allongées à un allongement donné et relâchées	57
4.2.1.2. Chaleurs de mouillage de fibres allongées puis séchées sur P_4O_{10} sans tension et finalement conditionnées à une humidité relative de 12 %	63

	Pages
4.2.1.3. Chaleurs de mouillage de fibres ayant été allongées à un allongement donné et maintenues à cet allongement pendant le mouillage au calorimètre	65
4.2.2. Sorptions sur fibres sans tension et sous tension ..	68
4.2.2.1. Méthode suivie	68
4.2.2.2. Résultats	69
4.2.3. Discussion des résultats calorimétriques et de sorption	71
4.2.4. Etude aux rayons X	79
4.2.4.1. Méthode	79
4.2.4.2. Résultats	80
<u>5. DISCUSSION GENERALE - CONCLUSIONS</u>	81
<u>6. DESCRIPTION DES APPAREILS ET DES TECHNIQUES</u>	88
6.1. ETUDE DU COMPORTEMENT AU SECHAGE	88
6.1.1. Appareil donnant de l'air à humidité relative, température et débits donnés	88
6.1.2. Réacteur	92
6.1.3. Appareil servant à suivre les variations de longueur d'éprouvettes (autosuiveur de spot vertical Sefram)	92
6.1.4. Mesures de résistances	93
6.2. ETUDE DES CHALEURS DE MOUILLAGE	95
6.2.1. Réalisation d'un appareil permettant des allongements à faible vitesse d'allongement	95
6.2.1.1. Mode opératoire pour allonger une mèche de fibres à un allongement donné	95
6.2.1.2. Mode opératoire pour maintenir allongée une mèche de fibres sur une cellule appropriée ..	97
6.2.2. Microcalorimétrie à conduction Calvet	99
6.2.3. Technique de mesures de chaleurs de mouillage de fibres conditionnées à 0 % HR	99
6.2.4. Technique de mesures de chaleurs de mouillage de fibres conditionnées à 12 % d'humidité relative	100
6.2.5. Technique de mesures de chaleurs de mouillage de fibres ayant été allongées à un allongement donné et maintenues à cet allongement pendant le mouillage ..	102

	Pages
6.3. SORPTION	102
6.3.1. Techniques utilisées pour les mesures de sorption ..	102
6.4. RAYONS X	107
6.4.1. Technique utilisée	107
6.4.2. Réalisation d'une cellule spéciale	107

Je ne puis commencer cet exposé sans exprimer ma profonde reconnaissance et mon respectueux attachement à Monsieur le Professeur R.A. SCHUTZ pour les conseils précieux qu'il m'a donnés et pour la bienveillance avec laquelle il a guidé mes recherches.

Elles ont été exécutées d'une part dans les Laboratoires du Centre de Recherches Textiles de Mulhouse, et d'autre part dans ceux de l'Ecole Supérieure de Chimie.

Ce travail a été réalisé grâce à l'appui matériel de THE INTERNATIONAL WOOL SECRETARIAT auquel j'adresse mes remerciements les plus sincères et en particulier à Monsieur le Docteur E.G. CARTER.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur R. WEY qui a bien voulu permettre la réalisation d'une étude aux rayons X dans ses services et qui a si aimablement accepté de patronner également ce travail.

Je remercie également très sincèrement Monsieur J. CHABERT pour m'avoir permis la réalisation d'une étude de microcalorimétrie et de sorption dans ses laboratoires, ainsi que mes Collègues du Centre de Recherches Textiles et de l'Ecole Supérieure de Chimie. Je citerai plus particulièrement Mesdames ANDRIOT, MAIER, PETER et Messieurs EXBRAYAT, GOEPFERT, SPETTEL et VIALLIER auxquels il m'est agréable de rendre hommage pour leur aide et pour l'intérêt manifesté lors de discussions stimulantes.

De même, je remercie Monsieur ROUGEOT de Jouy-en-Josas pour la mise à ma disposition de mèches de fibres sélectionnées.

Que Messieurs les Professeurs DELUZARCHE, WEY et SCHUTZ trouvent ici l'expression de ma respectueuse gratitude pour l'honneur qu'ils ont bien voulu me faire en examinant mon travail.

1. INTRODUCTION

Pour devenir l'étoffe dont nous nous habillons, la toison des animaux à laine doit subir un grand nombre d'opérations : lavage, dessuintage et dégraissage de la laine brute, carbonisage, blanchiment, ensimage, lissage, teinture.

Tous ces traitements physicochimiques et chimiques sont effectués sous contraintes mécaniques plus ou moins réversibles qui sont à l'origine d'irrégularités ne se manifestant que sur l'article terminé.

Ouoiue les propriétés rhéologiques de la laine jouent un rôle fondamental, il est à noter qu'industriellement on se préoccupe surtout de la consommation d'énergie pour l'évaporation de l'eau au cours du séchage, sans tenir compte de l'évolution des propriétés mécaniques de la matière à traiter en fonction des conditions de séchage. C'est ce qui explique peut-être que l'étude scientifique de ces phénomènes soit si négligée.

Pourtant, cette étude présente un intérêt tant au point de vue scientifique, qu'au point de vue de la pratique industrielle.

2. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Bien qu'il y ait eu beaucoup de travaux réalisés sur les propriétés rhéologiques de la laine et autres fibres naturelles ou de synthèse sous diverses conditions, peu d'études ont été effectuées sur les propriétés rhéologiques de la laine au séchage.

Des très nombreuses publications sur la laine, nous ne relèverons que les travaux les plus caractéristiques, nécessaires à la compréhension des phénomènes qui nous intéressent.

2.1. STRUCTURE DE LA LAINE SANS CONTRAINTE MECANIQUE

2.1.1. STRUCTURE CHIMIQUE PRIMAIRE DE LA LAINE

Du point de vue chimique les fibres protéiniques sont des kératines insolubles contenant du soufre et constituées de chaînes polypeptidiques (figure 2, page 3) soumises à des interactions diverses : force de Van der Waals (1), liaisons "hydrogène" par NH et CO suffisamment rapprochés (2), pontages dits "salins" et liaisons cystiniques.

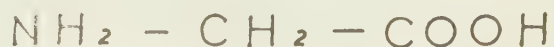
En effet, l'hydrolyse de la laine libère une vingtaine d' α amino-acides (figure 1, page 3) ; parmi ceux-ci, certains possèdent une fonction acide sur la chaîne latérale comme par exemple l'acide glutamique (figure 5, page 3), d'autres une fonction amine comme par exemple la lysine (figure 6, page 3). De ce fait, les chaînes latérales portées par le squelette polypeptidique résultant de la condensation des amino-acides peuvent s'unir par des pontages dits salins (figure 7, page 3) ; en outre la cystine deux fois α amino-acides peut participer à la formation de deux chaînes polypeptidiques principales qui se trouvent alors réunies par un pont disulfure (figure 8, page 3).



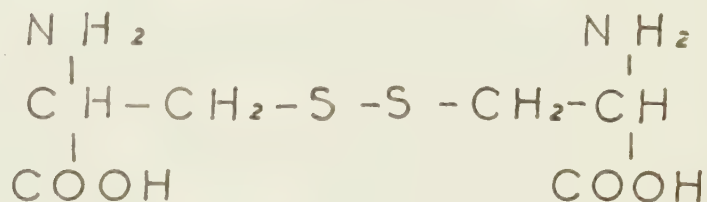
1 α AMINO - ACIDE 2 CHAÎNE

POLYPEPTIDIQUE

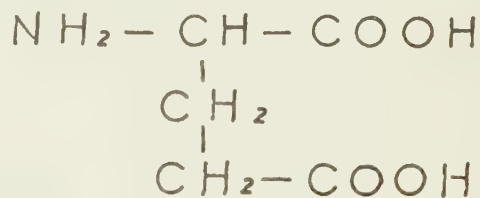
3 GLYCOCOLLE



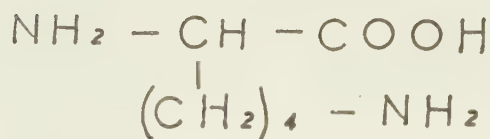
4 CYSTINE



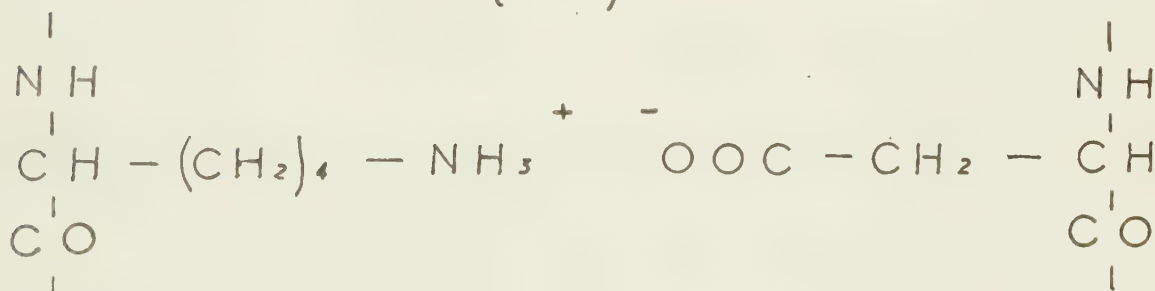
5 ACIDE GLUTAMIQUE



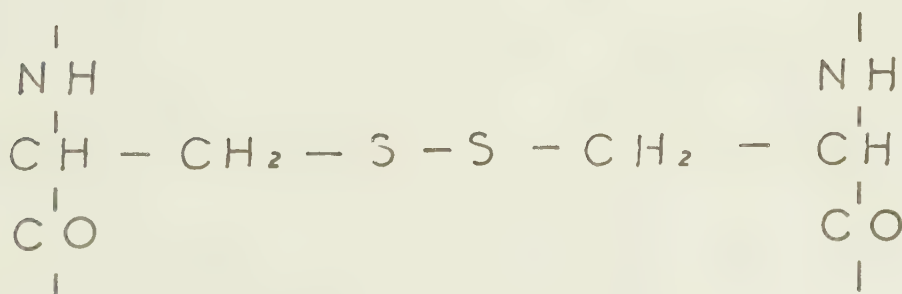
6 LYSINE



7



8



La kératine se présente donc comme un treillage dont les montants sont constitués par des chaînes principales polypeptidiques réunies par des liens transversaux covalents dus à la cystine, des liaisons électrovalentes (pontages dits salins), des liaisons "hydrogène" et du type Van der Waals, plus ou moins intenses.

2.1.2. STRUCTURE SUPRAMOLECULAIRE

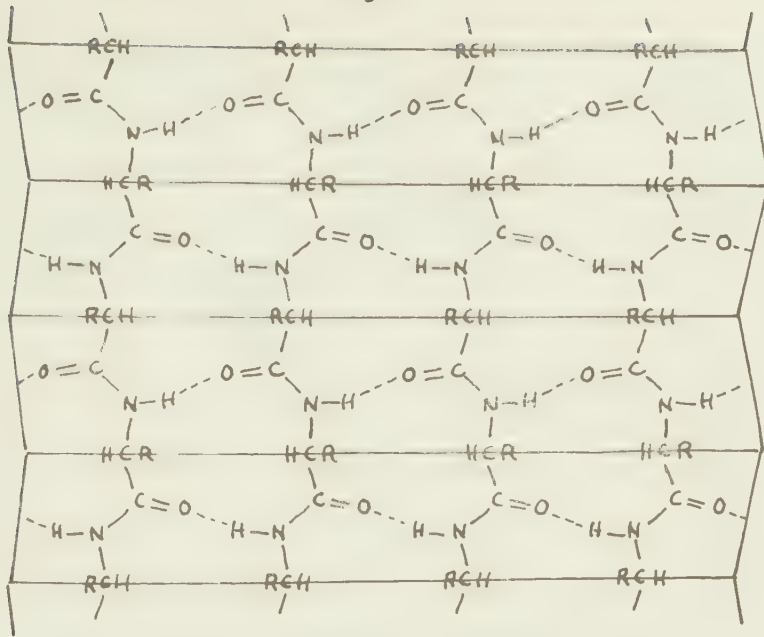
L'étude au microscope électronique (3 à 10) et par diffraction aux rayons X (8 à 17) a apporté une contribution importante à la connaissance de la structure de la laine.

Dans l'état normal de la laine (kératine α) les chaînes polypeptidiques sont enroulées en une hélice α (figure 9, page 5).

Cette hélice α forme elle-même une hélice secondaire ayant un pas de 200 Å (figure 10, page 5) d'un diamètre de 10 Å. Selon KASSENBECK (10) cinq hélices secondaires se toronnent en donnant une protofibrille (figure 11, page 5) de diamètre 27 Å et les microfibrilles se forment à leur tour à partir de 5 protofibrilles (figure 12, page 5).

2.1.3. STRUCTURE A L'ECHELLE DE LA FIBRE

Selon les conditions mitotiques de croissance, la kératinisation des poils peut prendre des allures diverses qui se traduisent par les deux structures limites fondamentales appelées "ortho" et "para". La structure ortho correspond à une croissance rapide et importante lors de la formation de la fibre, tandis que la structure para correspond à une formation plus lente et moins intense du poil. On peut observer également des structures correspondant à une croissance dans des conditions intermédiaires : on a alors affaire à des structures dites "hétérotypes" ; c'est le cas notamment des laines provenant de moutons anglais. Mais la plupart des autres moutons sont de l'espèce mérinos pour laquelle on trouve des laines de structure mixte "bilatérale" (figure 13, page 7). Exceptionnellement



STRUCTURE B

STRUCTURE A

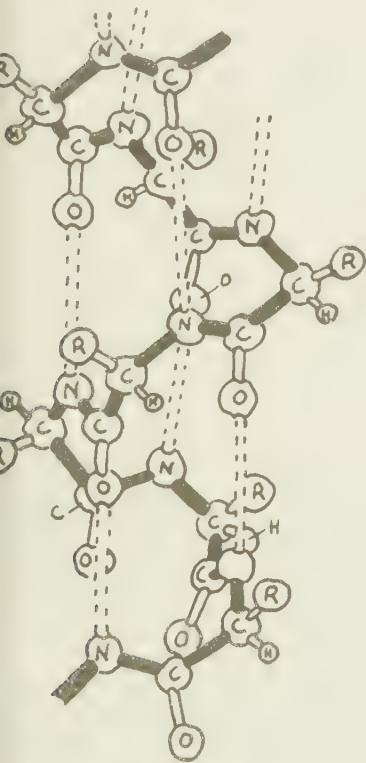


FIG 9

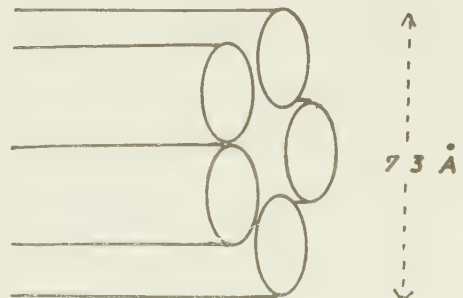


FIG 10



FIG 11 PROTOFIBRILLE

FIG 12



MICROFIBRILLE

on peut rencontrer une structure mixte radiale (figure 14, page 7).

Comme toutes les caractéristiques (diamètre, frisure, etc...) et propriétés (ténacité, allongement, accessibilité) sont en relation avec les structures para et ortho, il est indispensable de reconnaître la structure des fibres étudiées et de choisir des fibres de même structure au cours des expérimentations.

La section transversale d'une fibre révèle l'existence

- d'un "cortex" central représentant la majeure partie de la masse de la fibre : il est constitué de cellules fusiformes plus ou moins nettement séparées selon qu'il s'agit de structures para ou ortho (figure 15, page 7),
- et d'une cuticule en forme d'écailles plus ou moins fines et se recouvrant plus ou moins selon le caractère ortho ou para de la fibre.

De nombreuses études ont été faites sur la variation de la section transversale le long de la fibre de laine par photographie (18), par méthode vibroscopique (19 et 20), à l'aide du microscope de projection (21 et 22).

La fibre agnelée provenant d'une première tonte sur un jeune mouton, présente une section très irrégulière et se termine en pointe.

La fibre appelée laine mère (de mouton ayant déjà subi au moins une tonte préalable), donne une fibre moins irrégulière avec un diamètre apparent moyen - bien que la fibre ne soit pas de section parfaitement cylindrique - de l'ordre de 16 à 40 μm .

Toutefois, on peut obtenir des fibres uniformes à partir de moutons nourris dans des conditions constantes tout au cours de l'année.

COUPE

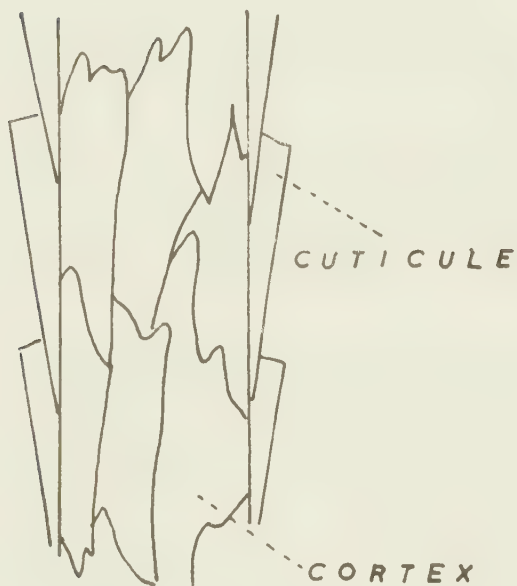


FIG 15

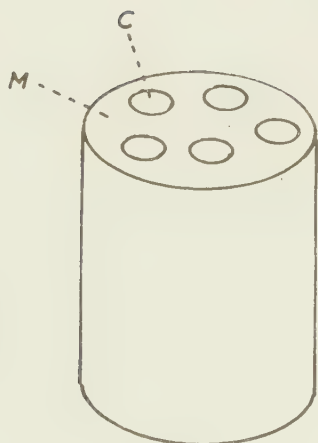


FIG 16

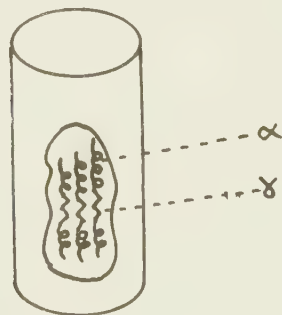


FIG 17

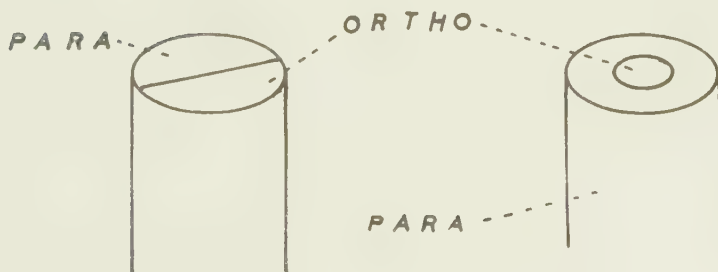


FIG 13

FIG 14

En effet, sur un mouton en bonne santé, les variations du diamètre de la fibre sont dues presque uniquement à des variations dans la nutrition. Il a même été possible d'obtenir des fibres effilées en cône en modifiant la quantité de nourriture donnée au mouton dans des conditions contrôlées.

Ceci nous montre l'importance de travailler sur des échantillons bien caractérisés et de même origine.

2.2. REPONSES DE LA LAINE AUX INFLUENCES MECANQUES (A SEC)

Les propriétés mécaniques des fibres de laine dépendent des variations de la surface de la section transversale le long des fibres utilisées (23 à 25) car la charge par unité de surface varie le long de ces fibres. Ainsi pour une toison déterminée parmi les fibres de même structure, les plus fines ont une ténacité (charge de rupture rapportée à la section) plus élevée que les fibres grossières.

Les propriétés rhéologiques ont été étudiées sous diverses conditions : enregistrement de l'extension d'une fibre en fonction d'une force appliquée variable, mesure de la rigidité de torsion, enregistrement de l'extension d'une fibre en fonction du temps à charge constante, relaxation (26 à 44).

En étirant la fibre de laine et en enregistrant l'extension en fonction de la charge à gradient de charge constant, on observe chronologiquement une élimination de la frisure, un comportement hookéen, une zone d'élasticité non hookéenne et une région post-élastique (aussi appelée visqueuse).

Si on étire une fibre et si on la maintient à une longueur constante on observe une diminution de la contrainte avec le temps : ce phénomène est appelé relaxation de la tension (32 et 45).

Les comportements rhéologiques ont été mis en rapport avec les trois formes kératiniques : forme α , forme β et forme γ (quand la fibre est supercontractée).

2.3. SYSTEME EAU-LAINE

Etant donné les propriétés hygroscopiques de la laine, le système eau-laine doit être étudié à part ; en fait dans de nombreuses publications (46 à 56) ce problème a été abordé de plusieurs manières.

Une première approche est la sorption de l'eau, en atmosphère plus ou moins humide ou dans l'eau liquide, en relation avec la chaleur de mouillage, la désorption et les propriétés rhéologiques.

Un effet particulier : le fixage, vient compliquer la phénoménologie, aussi faut-il considérer cet aspect à part, avant d'essayer de faire une synthèse expliquant les relations structures-propriétés.

2.3.1. SORPTION (EAU-VAPEUR)

Déjà en atmosphère humide la laine absorbe des quantités non négligeables d'eau : jusqu'à 33 % à 20°C et 100 % d'humidité relative.

La quantité d'eau absorbée dans une fibre de laine dépend de l'humidité relative, de la température de l'air extérieur, de sa propreté, de sa finesse, des traitements antérieurs subis par la laine (histoire) (57 à 61).

Des études cinétiques de sorption d'eau sur la laine ont été faites (64 à 67). La sorption a lieu en deux processus de cinétique différentes. La chaleur produite (68 à 73) lors de l'absorption d'eau par de la laine sèche montre qu'il y a formation d'hydrates ("eau liée") et que la reprise

d'humidité augmentant, une partie de l'eau absorbée n'est pas liée directement à la laine, mais se trouve sur les molécules déjà absorbées ou dans les capillaires.

2.3.2. EFFET DE L'EAU LIQUIDE SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES

L'eau par son pouvoir rupteur de liaison hydrogène et par son effet plastifiant joue un rôle dans les propriétés mécaniques de la laine (74 à 76). Son action se traduit par une réduction de la force nécessaire au mouillé par rapport à celle nécessaire à sec, pour réaliser une même extension, et également par une diminution des modules de rigidité.

Pour expliquer ces phénomènes FEUGHELMAN a proposé un modèle à deux phases, dont l'une C impénétrable à l'eau est noyée dans l'autre phase matricielle M, pénétrable à l'eau (figure 16, page 7). La rigidité de la matière dans les deux phases serait la même à l'état sec, mais après absorption d'eau, la phase matricielle M serait assouplie par rapport à la phase cristalline C.

A ce sujet signalons que l'échange hydrogène-deutérium effectué sur la laine au moyen de l'eau lourde (62,63) ne s'étend pas sur l'ensemble de la fibre, comme l'ont montré des mesures quantitatives chromatographiques : il existerait donc une portion inaccessible à l'eau lourde, variable suivant l'origine de la kératine et qui représente 25 à 36 %, voire davantage (105) pour des laines d'origines diverses. Les auteurs admettent que la phase inaccessible à l'eau lourde, l'est également à l'eau ordinaire.

Si une fibre de laine sèche est placée en atmosphère très humide, au fur et à mesure que la sorption croît, les rigidités à la flexion et à la torsion décroissent d'abord puis passent par un minimum pour tendre lentement vers une valeur limite. Ce phénomène, qui se retrouve pour beaucoup de polymères semi-cristallins peut s'expliquer ainsi : l'introduction

de l'eau dans la matrice provoque un relâchement des liaisons non covalentes, ce qui amène la chute de la rigidité bien que la mobilité des tronçons libérés de la matrice soit encore faible. A partir du moment où la quantité d'eau absorbée est telle que la mobilité de la partie matricielle devient suffisamment grande, les forces de rappel de la phase C peuvent de nouveau s'exercer, ce qui provoque alors une augmentation du module d'élasticité, sans atteindre le module initial (à sec).

Pour FEUGHELMAN M. (52) l'eau en pénétrant dans la phase M, la transforme en sol, à caractère visqueux accentué; par la suite ce sol évoluerait en gel, ce qui provoquerait de nouveau une augmentation de la rigidité.

2.3.3. DESORPTION D'EAU (SECHAGE)

La désorption peut être effectuée avec et sans tension.

Dans le cas de désorption sans tension, WATT et KENNETT (81), en la suivant par pesée, ont montré que le poids de la laine après désorption sous pression réduite (inférieure à 10^{-3} Torr) dépend des traitements subis par l'échantillon.

Il semble d'ailleurs d'après les expériences effectuées au Centre de Recherches Textiles de Mulhouse, que la cinétique de désorption dépende de l'histoire de la fibre ; en outre, pour obtenir une désorption complète en un temps raisonnable, il faut opérer en présence d'un agent hygroscopique fort, tel que $P_{40}^{O_{10}}$.

Dans le cas de désorption sous tension, le phénomène devient plus complexe.

Ainsi, quand une fibre de laine est étirée dans l'eau froide et séchée, tout en étant maintenue à longueur constante, la tension dans la fibre augmente d'une quantité appelée tension de séchage qui est fonction de la siccité atteinte (82).

En enregistrant pendant le séchage l'évolution de la charge nécessaire pour maintenir la fibre à une longueur constante on remarque un minimum de tension pour une extension de 2 % (83 et 84). Ceci met en évidence une évolution non monotone des liaisons et structures suivant l'allongement de la fibre de laine.

Pour essayer de mettre en évidence la nature des liaisons en cause, HALY (85) a examiné les variations de tension à longueur constante pendant le séchage de laines : normale, réduite et méthylée ; il en a conclu que les liaisons hydrogène et les forces de Van der Waals sont directement concernées dans le phénomène du séchage.

2.3.4. FIXAGE

Selon les conditions physicochimiques de traitement à l'eau on peut modifier la forme de la fibre avec une permanence variable : en fonction essentiellement de la température de traitement. Ce fixage a trouvé de nombreuses applications depuis la mise en plis sur bigoudis jusqu'au repassage.

En effet, une fibre maintenue sous tension sur une forme (bigoudis) à l'état mouillé et séchée sous tension conserve cette forme après séchage même en éliminant la tension. Une telle fibre fixée à l'eau peut être libérée de ses contraintes propres en la plongeant de nouveau dans l'eau et de préférence à une température plus élevée que précédemment.

On a défini arbitrairement trois degrés de fixage :

- le fixage léger (cohesive set) défini comme celui qui disparaît lorsqu'une fibre est relaxée par trempage dans l'eau froide (à température ambiante 20-25°C) ;
- le fixage temporaire (temporary set) défini comme celui qui disparaît lorsque la fibre est relaxée par trempage dans l'eau bouillante et,

- le fixage permanent (permanent set) subsistant même après traitement à l'eau bouillante.

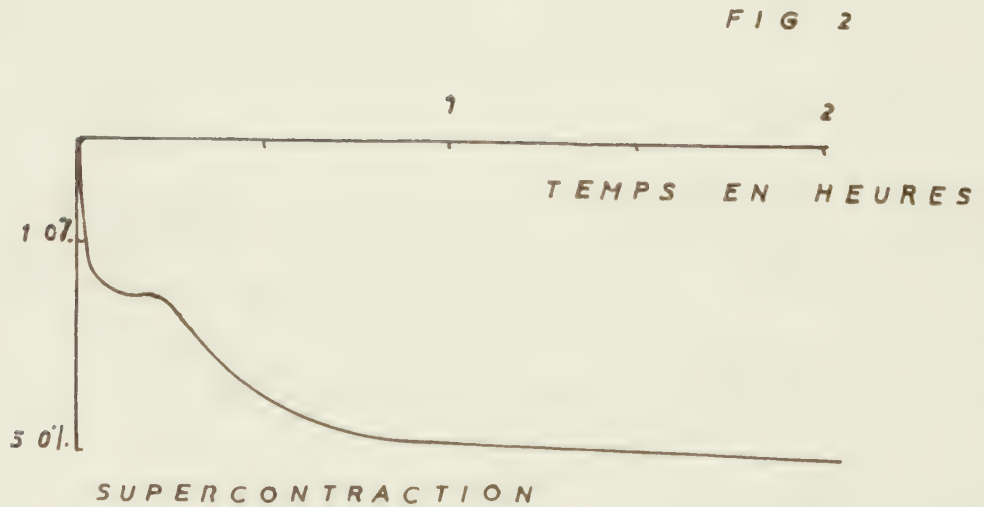
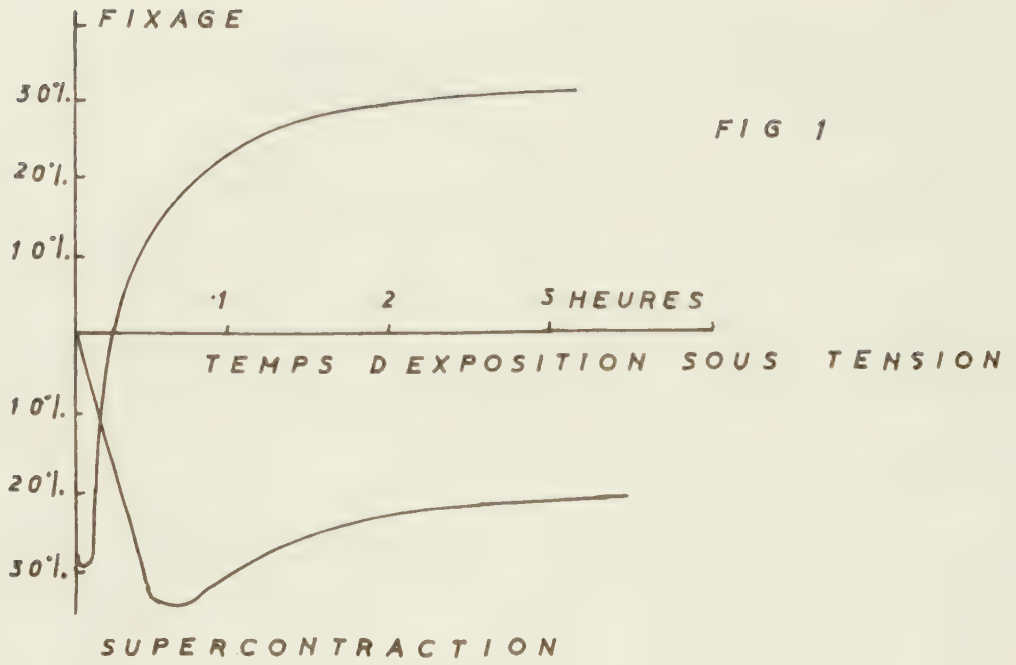
ASTBURY et WOODS ont étudié le phénomène du fixage dès 1933 (86) sous l'action de la vapeur. Ils exposèrent les fibres soumises à une extension de 40 % à la vapeur, pendant des durées variables. Après chacune des expositions, ils ont abandonné sans tension les fibres pendant 1 heure dans la vapeur et n'observèrent guère de changement supplémentaire après une exposition plus longue dans la vapeur.

Selon la durée t d'exposition sous tension la fibre se comporte de diverses manières pendant l'heure d'exposition à la vapeur sans tension.

Si l'on représente les variations de longueurs observées en fin d'expérience (après 1 heure de relaxation libre à la vapeur) par rapport à la longueur initiale (en centièmes) et ceci en fonction de la durée t d'exposition sous tension à la vapeur à 40 % d'extension, on obtient une courbe à minimum (figure 1, page 14). Ce minimum correspond donc à une contraction importante de l'ordre de 25 à 30 % qu'on appelle la "supercontraction". Si l'on prolonge l'exposition sous tension, au-delà de 15 mn, on observe le "fixage permanent".

Il est à noter que si au lieu de travailler en vapeur (100°C) on utilise de l'eau chaude à $\Theta^\circ\text{C}$ on observe une allure semblable du phénomène : pour une courbe similaire il faut simplement changer l'échelle des durées d'exposition sous tension t (en ce qui concerne la supercontraction). Ainsi à 64°C le minimum apparaît seulement au bout de 30 mn (au lieu de 2 mn à 100°C).

La réalisation de la supercontraction dans diverses conditions de temps et de températures est facilitée par l'emploi d'agents rupteurs forts de liaisons hydrogène. Ainsi en utilisant des solutions concentrées de bromure de lithium à une température de 90°C la supercontraction a lieu en deux étapes (figure 2, page 14). En quelques minutes la fibre se



contracte de 12 à 14 %, puis après une pause d'environ 15 mn, une nouvelle contraction se produit et se stabilise à 3 % (106). A la température ambiante il est possible de réaliser la première étape, mais non la seconde ; tandis qu'à 100°C la seconde étape suit la première de si près que la pause intermédiaire n'est plus perceptible.

Or, à 100°C les solutions de bromure de lithium sont des rupteurs de liaisons secondaires plus forts qu'à 90°C. Donc là encore pour la super-contraction, on a affaire à une rupture de liaisons secondaires.

2.4. STRUCTURES PROPOSEES

2.4.1. MODELE DE FEUGHELMAN

Nous avons signalé le modèle de FEUGHELMAN à deux phases. Si les essais d'échange à l'eau lourde ont montré l'existence d'une portion inaccessible à l'eau - qui correspondrait à la phase C selon ce modèle - ils ont mis également en évidence que cette partie inaccessible de la fibre initiale sans tension, se réduisait au cours de l'extension (77) : ce comportement inattendu a été révélé par spectrographie infra-rouge. Ceci voudrait dire que sous l'effet d'une contrainte d'extension, les liaisons secondaires seraient relâchées en facilitant l'accès de l'eau dans les domaines normalement inaccessibles.

En supposant le modèle à deux phases on peut alors penser que la différence de cohésion des phases matricielles M et cristallines C serait essentiellement due à des intensités différentes des liaisons secondaires (non-covalentes).

2.4.2. THEORIE "STRUCTURALE UNIFIEE" DE SKERTCHLY

Pour tenir compte des résultats obtenus par diffraction aux rayons X, par microscopie électronique, par étude de sorption et par analyse les

./.

propriétés rhéologiques, SKERTCHLY a présenté une synthèse (78 à 80), sous la forme d'une "Théorie structurale unifiée".

A la phase cristalline C selon FEUGHELMAN correspondrait le système microfibrillaire de la fibre (37 %) et à la phase matricielle M correspondrait le système non cristallin qui sert de ciment intermicrofibrillaire (63 %).

La phase cristalline C est constituée par de la kératine α en hélice (31 %) et par de la kératine qu'il appelle " γ " (6 %), probablement constituée par de la kératine β , c'est-à-dire des chaînes α étendues. Ces phases seraient susceptibles d'être en série (figure 17, page 7).

En s'appuyant sur ce modèle FEUGHELMAN a expliqué la supercontraction dans les solutions de bromure de lithium.

C'est ainsi qu'il a repris et amélioré le modèle avec zones en série en apportant la modification du concept phase C (microfibrilles) qu'il décompose en deux types de zones X et Y, disposées alternativement. Les zones X sont capables d'étirement et de relaxation d'une manière réversible ; mais si les zones Y sont étirées, elles sont endommagées et ne recouvrent pas leur état initial.

Les zones Y deviennent mobiles à température élevée. Si une fibre est traitée dans l'eau chaude, les zones Y deviennent mobiles et se comportent comme des zones X, c'est-à-dire qu'elles peuvent être étirées facilement.

Les effets rupteurs de la contrainte et de l'eau chaude diminuent les interactions latérales des chaînes α , donnant une nouvelle structure du type élastomère. Lors du relâchement de la fibre, celle-ci se contractera par rapport à l'état initial. Si la durée du traitement à l'eau chaude est prolongée, la fibre tend vers une nouvelle structure d'équilibre pour laquelle de nouvelles liaisons se forment conduisant au fixage.

Par conséquent toutes ces différentes structures dépendent essentiellement des liaisons secondaires et de leur rupture et reformation éventuelles.

3. CONCLUSIONS DES RECHERCHES BIBLIOGRAPHIQUES ET PROJET DE TRAVAIL

Le système eau-laine a donc été largement étudié d'une manière scientifique sur fibres de laine, surtout en ce qui concerne les problèmes de sorption d'eau et de fixage.

Sur filés, il y a eu peu de travaux publiés.

Il nous a donc semblé intéressant de compléter ces études par celles des propriétés de filés de laine soumis à des conditions mécaniques de séchage afin de saisir et d'essayer d'expliquer les phénomènes ayant lieu au cours de ces traitements si importants industriellement.

Pour pouvoir raccorder ce qui se passe sur filés et sur fibres, nous avons également examiné le cas de mèches de fibres provenant d'une même partie de toison non tordues et de mèches tordues en comparant, d'une part, les résultats obtenus pour les mèches et les résultats obtenus dans le cas de fibres unitaires et, d'autre part, les résultats obtenus pour les mèches tordues et les résultats obtenus pour les filés.

Cette étude du comportement au séchage de filés, de mèches et fibres nous a conduit à soumettre la matière à des conditions mécaniques très dures et à observer un phénomène de fatigue dont les causes sont en relation avec les variations de structure de la matière.

Les modifications de structure ont été suivies par microcalorimétrie, par sorption et par rayons X.

D'autre part, pour l'étude du comportement rhéologique de la laine, nous avons réalisé des appareils assez élaborés et mis au point des

techniques délicates pour faire les mesures, qui nous ont obligé à suivre une chronologie non idéale :

- Etude du comportement au séchage de filés, mèches et fibres ,
- Etude des variations de structure de la matière par microcalorimétrie, sorption et rayons X .

4. PARTIE EXPERIMENTALE

4.1. ETUDE DU COMPORTEMENT AU SECHAGE DE LA LAINE MOUILLEE PAR TREMPAGE

4.1.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Le séchage, comme la fixation de l'eau, par une matière à caractère hygroscopique, relève d'un équilibre entre l'eau retenue par la matière et l'eau se trouvant dans l'ambiance de la matière. Cet équilibre est régi par la température et la pression de la vapeur d'eau de l'atmosphère ambiante. On peut ainsi tracer des isothermes de désorption avec des atmosphères déterminées en température et en humidité relative maintenue constantes (71 à 72), après avoir attendu pour obtenir chaque point des courbes que l'équilibre soit atteint, ce qui peut exiger des durées de plusieurs mois.

En pratique, dans le cas du séchage en étuve, l'humidité relative au voisinage de la matière à sécher évolue en fonction de l'évaporation de l'eau de la matière, du taux de renouvellement d'air de l'appareil et de l'humidité relative de l'air frais de renouvellement. Comme en outre la plupart des étuves présentent une hétérogénéité énorme en température, il est difficile sinon impossible de connaître exactement les conditions de séchage et de les reproduire avec une précision suffisante.

Le séchage sous pression réduite, en présence ou non de produits fortement hygroscopiques, ne permet que de travailler à humidité relative voisine de zéro.

Une façon classique d'obtenir des atmosphères dont l'humidité relative est constante consiste à mettre celles-ci en équilibre avec des solutions salines saturées, convenablement choisies. C'est le procédé employé généralement pour obtenir des isothermes de sorption précises mais nécessitant des durées prohibitives pour notre étude.

Pour obtenir plus rapidement l'équilibre on peut également renouveler constamment l'atmosphère séchante par un apport permanent d'air à humidité et température constantes. La vitesse de séchage dépendra de la vitesse de circulation de cet air. Cette circulation assure la constance des caractéristiques de l'air au voisinage immédiat de l'éprouvette.

C'est cette solution que nous avons adoptée et nous avons construit un appareil décrit plus en détail en annexe (6.1.1.). Il est constitué d'un saturateur maintenu à une température θ_S de saturation et d'un réchauffeur maintenu à la température θ_E de l'expérience. La température θ_S est choisie pour avoir une tension de vapeur saturante égale à la tension relative correspondant à l'état hygrométrique désiré de l'atmosphère d'expérimentation à la température θ_E .

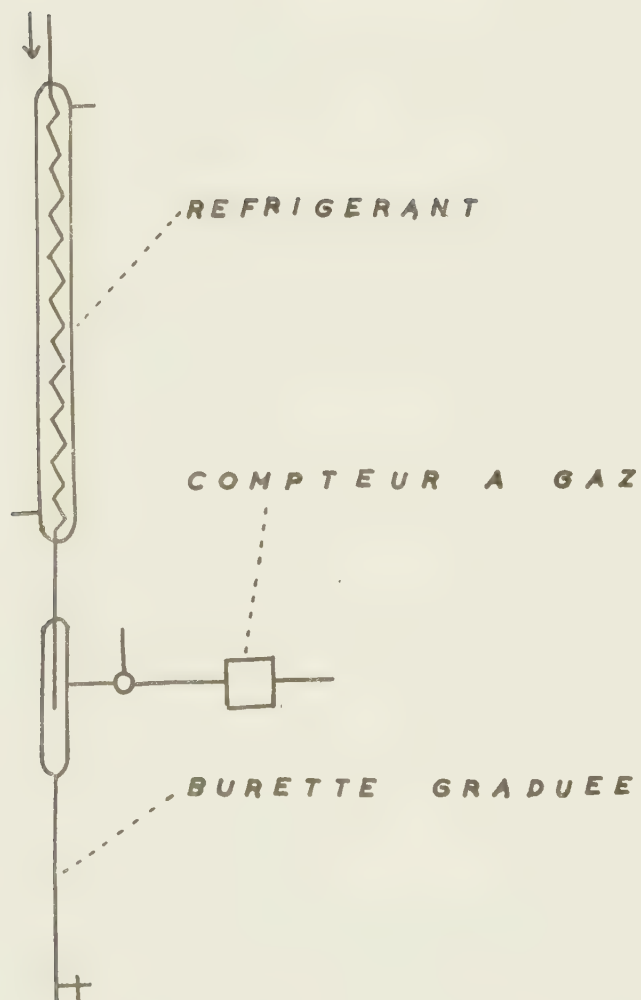
4.1.1.1. Contrôle du saturateur

Nous avons contrôlé la saturation en vapeur d'eau du mélange d'air donné par l'appareil.

Nous avons dosé volumétriquement par condensation la masse d'eau contenue dans un volume déterminé du mélange.

L'air saturé sortant du saturateur est réchauffé à une température légèrement supérieure à celle du saturateur pour éviter les condensations avant d'atteindre le réfrigérant.

Il passe alors dans un réfrigérant efficace refroidi à l'alcool à 0°C afin d'éviter la prise en masse et le bouchage du réfrigérant. L'eau condensée s'écoule dans une burette graduée. Le volume d'air refroidi est mesuré à la sortie de la burette par un compteur à gaz et sa température est mesurée (voir schéma page 21).



Soit : p la pression atmosphérique barométrique

p_s la pression de vapeur à la température θ_s à la sortie du saturateur

et p_c la pression de vapeur à la température θ_c de condensation à la sortie du réfrigérant et aussi à la sortie du compteur à gaz.

Nous avons mesuré au compteur à gaz la température θ_c le volume d'air V_c correspondant à la condensation de 25 grammes d'eau, quelle que soit la teneur en eau de l'air.

Nous avons calculé la quantité d'eau X théorique si cette quantité d'air avait été saturée à 100 % lors de son passage dans le saturateur à la température θ_s . Soit V_s en m^3 le volume d'air ayant passé dans le saturateur à la température θ_s pour donner le volume

$$V_c = V_s \frac{[p - (p_s - p_c)]}{p} \times \frac{273 + \theta_c}{273 + \theta_s}$$

Si la quantité d'eau de saturation en grammes par m^3 à θ_s est x_s et si la quantité d'eau résiduelle à θ_c est x_c , le passage de V_s m^3 donne X grammes d'eau tel que :

$$X = (x_s - x_c) V_s$$

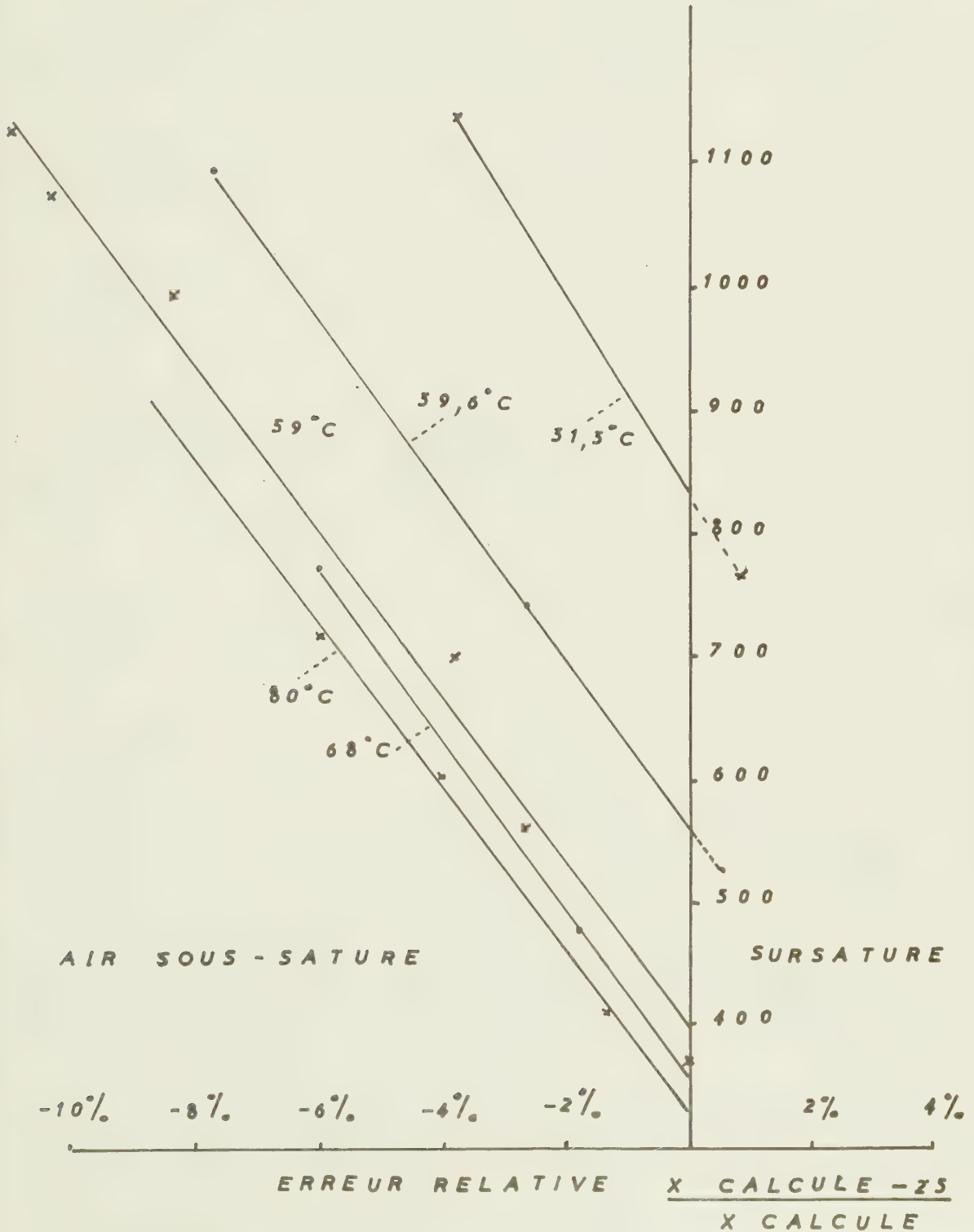
p_s , p_c , x_s , x_c sont donnés par des tables (103).

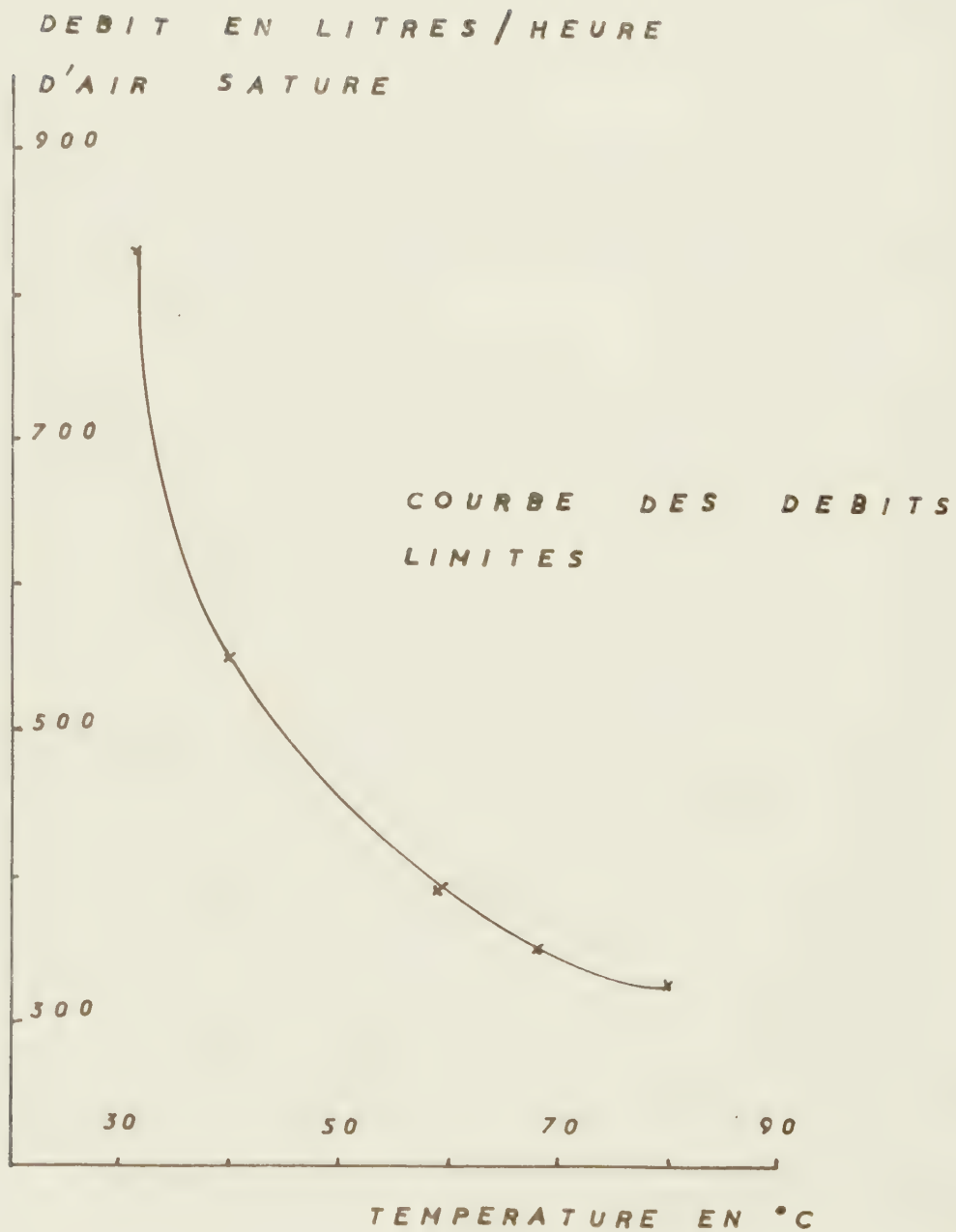
Il est facile de calculer X .

Si $X > 25$, il y a sous-saturation, donc insuffisance d'évaporation dans le "saturateur"

Si $X < 25$, il y a sursaturation, donc entraînement d'eau liquide dans le "saturateur".

DEBIT EN LITRES/HEURE D'AIR SATURE





Nous avons représenté sur le graphique page 23, l'erreur relative

$$\frac{X_{\text{calculé}} - 25}{X_{\text{calculé}}} .$$

Pour des abscisses positives, nous avons une sursaturation, pour des abscisses négatives, une sous-saturation.

Il ressort de cette étude que notre installation peut saturer l'air pour des débits variant avec la température suivant le graphique page 24.

Ainsi, pour une température de séchage de 70°C, nous devons utiliser le saturateur avec un débit ne dépassant pas 350 l/h.

Calcul d'erreur :

la précision de la quantité d'eau théorique (calculée) dépend de la précision des données tabulées et de la précision sur les mesures de la pression atmosphérique, des températures et du volume V_c .

La pression atmosphérique est mesurée au 1/10 de mm, les températures sont mesurées au 1/10 de degré, les volumes au 1/10 de litre pour des volumes minimaux de 100 litres.

Pour réduire l'erreur sur la détermination de l'eau condensée nous avons procédé de la manière suivante : la principale difficulté réside dans l'impossibilité de saisir l'eau condensée et retenue sur les parois, c'est pourquoi nous avons fait fonctionner l'appareil avant de commencer les mesures et en régime nous avons ajusté le niveau au zéro de la burette. De ce fait, on peut admettre que la quantité d'eau retenue sur les parois est la même pendant toute la durée de la mesure des 25 cm³ d'eau condensée et que l'erreur sur la mesure provoquée par cette condensation devient négligeable.

Par contre, l'erreur principale est due à la lecture de la graduation de la burette soit 0,2 cm³ sur 25 cm³, soit environ 1/100.

4.1.1.2. Principe de la conduite des essais de séchage

Pour observer le comportement de l'éprouvette nous avons choisi un cycle d'opérations qui soit proche des conditions industrielles.

Les éprouvettes sont préconditionnées par mouillage afin de déterminer rationnellement l'état de la matière, puis elles sont séchées à température et humidité relative fixées. Elles sont en outre soumises à des tensions mécaniques données et constantes durant le temps de séchage et l'on suit les variations de longueur des éprouvettes en fonction du temps à l'aide d'un suiveur de spot (appareil décrit en annexe, 6.1.3.).

Le cycle dit "normal" comprend donc :

1. Mouillage à l'eau à température désirée,
2. Repérage de la longueur initiale sous tension fixée après équilibre,
3. Séchage à température et humidité relative déterminées et repérage de la longueur en fonction du temps.

Des essais particuliers ont consisté en une répétition de cycles normaux pour pouvoir étudier l'évolution de la matière.

4.1.1.3. Contrôle de siccité

Nous avons voulu suivre l'évolution de la siccité des filés en cours de séchage.

La difficulté essentielle réside dans la nécessité impérieuse d'une mesure très rapide quasi-instantanée pour pouvoir justement suivre l'évolution de la siccité de la matière. Ceci fait éliminer d'emblée tous les appareils à réponse lente.

Plusieurs auteurs ont abordé ce type de problème quoique dans un contexte différent.

- L'application de la mesure de la résonance magnétique nucléaire (87 à 88) serait séduisante en principe, mais la réalisation matérielle du montage à humidité et à température constantes dans la zone de mesure, pose des problèmes insurmontables pour les moyens d'un laboratoire tel que le nôtre.

- Une autre voie apparemment séduisante serait celle du "vibroscope" basé sur la résonance des cordes vibrantes où l'on pourrait travailler à tension déterminée (89 à 94). Nous avons espéré pouvoir appliquer cette technique, mais les lenteurs et la carence de fournisseurs nous ont fait perdre un temps considérable et nous ont contraints à abandonner nos premiers projets et à chercher une autre voie.

- Etant donné que les propriétés électriques des matières textiles évoluent avec leur teneur en eau, nous avons cherché à exploiter cette propriété bien que le phénomène soit complexe. En effet : ALGIE (95 à 102) a montré que des modifications structurales par fixage, affectent la conductance de la laine, d'où l'influence de l'histoire de la laine sur les résultats de mesure. Notons plus précisément que la résistivité électrique d'une fibre de laine à teneur en eau constante croît en fonction de la déformation.

Toutefois, l'évolution très brutale de cette résistivité à partir d'une certaine teneur en eau relativement faible permet de repérer ce passage à l'état considéré comme sec.

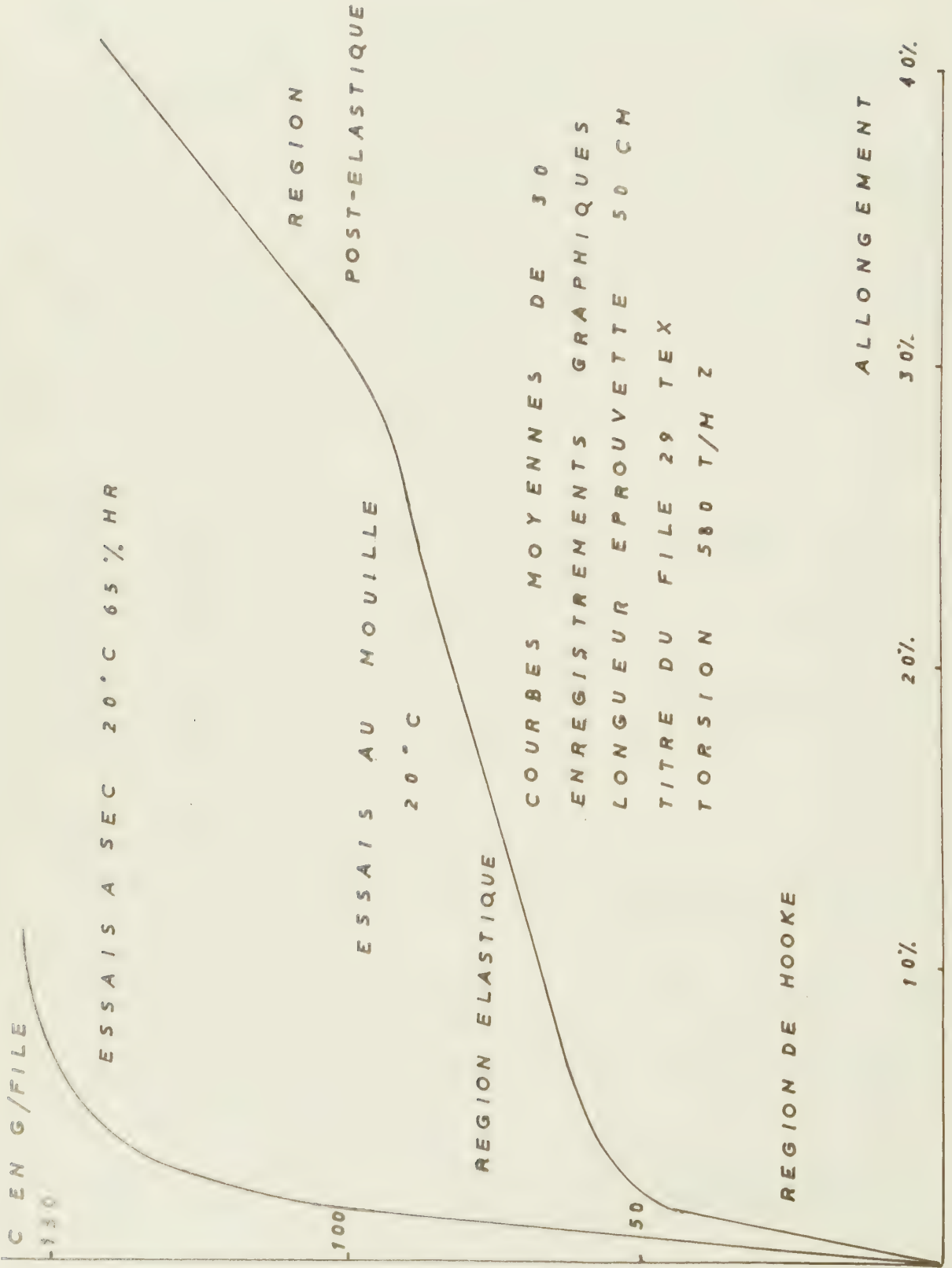
4.1.2. ETUDES SUR FILES

4.1.2.1. Nature

Il s'agit de trame pour crêpe, écru, de 29 tex et 580 t/m.

4.1.2.2. Purification

Les filés ont été débarrassés de leurs impuretés selon les méthodes



classiques par une extraction à l'éther (deux fois six heures), puis lavés à l'eau distillée à 20°C pendant 24 heures et séchés à l'étuve à 55°C avant d'être portés en chambre conditionnée 65 % HR, 20°C.

4.1.2.3. Caractéristiques

Finesse et coefficient de torsion

La finesse est exprimée par le titre, c'est-à-dire la masse "linéique" correspondant donc à une longueur donnée. L'unité de titre normalisée est le "tex" ; le titre en tex est le nombre de grammes correspondant à 1 km de matière textile supposée continue.

Le titre de ce filé est 29 tex.

Avant la normalisation du "tex" on utilisait le "numéro métrique", soit la longueur en m correspondant à 1 g de matière.

Par commodité et compte tenu de la géométrie du filé on a introduit le coefficient de torsion C, c'est-à-dire le nombre de tours par mètre rapporté à la racine du numéro métrique,

$$C = \frac{\text{tr/m}}{\sqrt{Nm}} = \frac{\text{tr/m}}{\sqrt{\frac{1000}{\text{titre en tex}}}} \quad \text{soit dans notre cas} \quad \frac{\text{tr/m}}{5,86}$$

580 tr/m correspondent donc à un coefficient de torsion de l'ordre de 100.

Comportement rhéologique

Il est décrit par les courbes charge-allongement.

Les mesures ont été faites "à sec" après équilibre en chambre conditionnée (HR 65 %, 20°C, essai normalisé) et également en trempant la matière dans l'eau, essai dit "au mouillé" (20°C) (voir graphique page 28).

HISTOIRE DE L'ÉPROUVETTE 5

1 SANS TENSION

2 300 G / 10 BRINS, 1,03 G/TEX

3 SANS TENSION

4 300 G / 10 BRINS, 1,03 G/TEX

5 400 G / 10 BRINS, 1,38 G/TEX

 10^{10} 10^9

← - - - - - →

← - - - - - →

BRIN (FILE) = 29 TEX

10 BRINS = 290 TEX

TEMPS DE SECHAGE

 10^8

2

4

6

8

10

12

14 MINUTE

4.1.2.4. Mesures de résistances électriques pour suivre l'évolution de la siccité des filés

Les mesures de résistance ont été faites à l'aide de l'équipement décrit en annexe § 6.1.4.

Pour pouvoir se placer dans un domaine plus accessible à la mesure, nous avons diminué la résistance des éprouvettes en assemblant 10 filés (10 brins) de 25 cm de long par éprouvette.

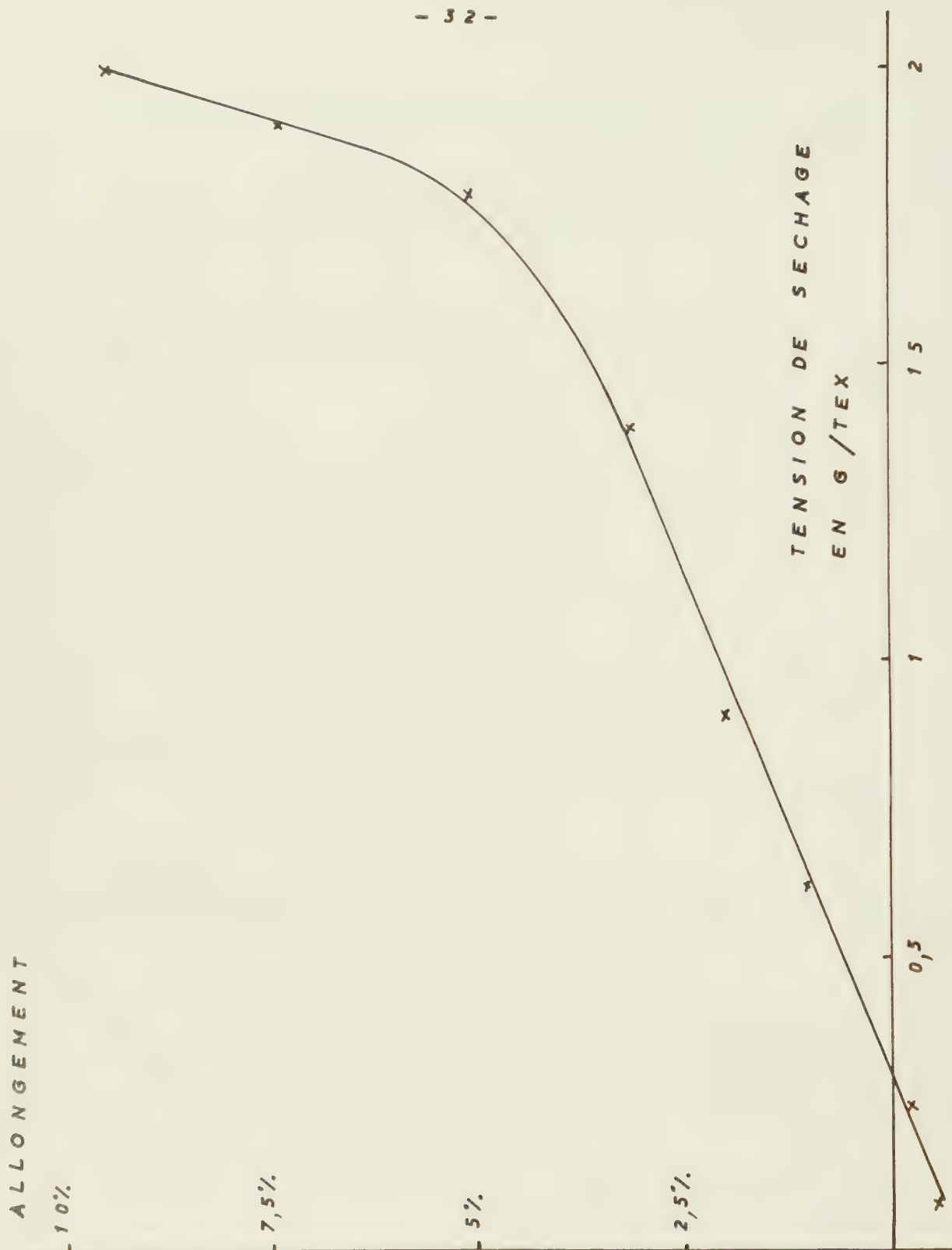
Afin de pouvoir saisir l'évolution de la résistance électrique en fonction du séchage nous avons mouillé les filés à 55°C pendant 1 h et séché à de faibles débits d'air 145 l/h également à température de 55°C et sous une HR de 28 %. La résistance électrique est mesurée en fonction du temps à l'aide d'un mégohmètre permettant de saisir $10^{15} \Omega$.

Le mouillage et le séchage sont recommencés plusieurs fois sous tension et sans tension sur la même éprouvette. Le graphique (page 30), collationne les résultats obtenus dans le cas d'une série d'essais. Etant donné que les autres séries effectuées conduisent aux mêmes allures, nous nous limiterons à ce cas.

D'une manière générale, l'augmentation de la résistivité devient extrêmement rapide à partir du moment où l'on atteint 10^{11} à $10^{12} \Omega$ (par filé).

De plus, la vitesse de séchage dépend des conditions rhéologiques de l'éprouvette au moment du séchage. A tension plus élevée les intervalles entre les fibres deviennent plus petits. Par conséquent les quantités d'eau à évaporer sont moindres.

A la vue des courbes obtenues, il semble difficile de rattacher directement et exactement la quantité d'eau contenue dans un filé de laine à la résistance électrique de ce filé. Par contre, la variation de pente de la courbe dans le domaine de 10^9 à $10^{10} \Omega$ correspondant à une résistivité de $0,9 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}^2/\text{cm}$ à $0,9 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}^2/\text{m}$ peut être une indication



utile sur l'évolution de la siccité car à ce moment précis ont lieu les déformations en longueur des filés, comme l'ont montré des essais de mesures de variations d'allongement sous tension au cours du séchage sur filés effectués en même temps que les mesures de résistances électriques.

Réciproquement, le démarrage de la déformation constitue une indication de siccité atteinte.

Il ne nous a pas été possible de saisir exactement la teneur en eau correspondant à ce moment précis, vu l'évolution très rapide du phénomène.

4.1.2.5. Etude des variations de longueur de filés sous charges différentes pendant le séchage

Nous avons enregistré les variations de longueur au séchage d'éprouvettes de 25 cm de long, après avoir conditionné ces éprouvettes par un mouillage sous une tension de 0,24 g/tex, soit $(29 \times 0,24)$ g par filé de 29 tex.

Sur chaque éprouvette nous avons effectué un seul séchage à HR 0,5 %, sous tension donnée.

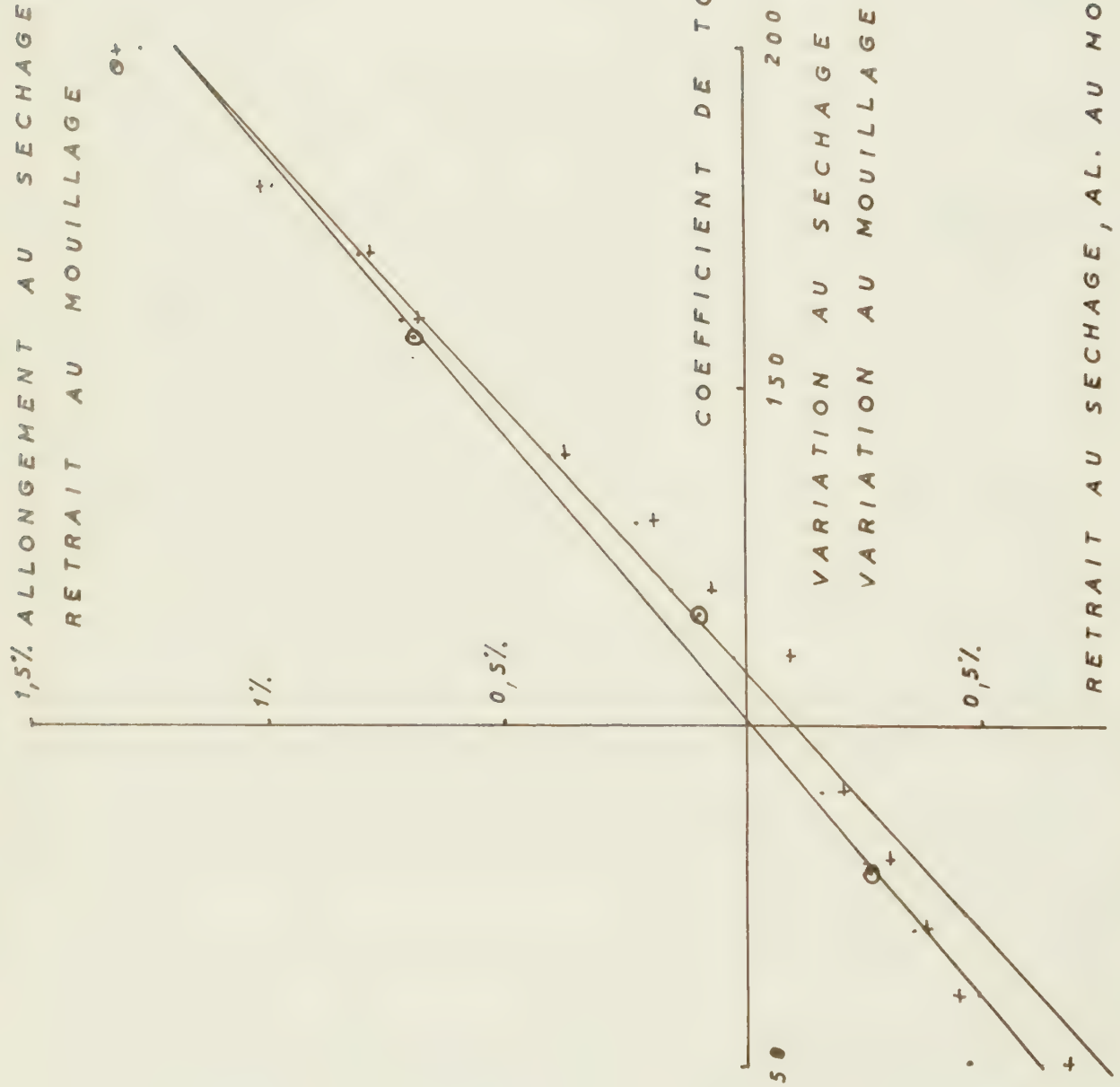
RESULTATS : voir graphique page 32.

L'allongement au séchage croît rapidement lorsqu'on atteint des charges supérieures à 1,7 g/Tex ce qui correspond au passage de la zone de Hooke à la zone élastique dans la courbe charge-allongement.

La tension donnée au séchage à un filé est donc très importante du point de vue rhéologique, selon qu'on se trouve au-delà ou en-deçà de la limite élastique (yield point).

De faibles charges de séchage peuvent même conduire à un retrait du filé.

Comme nous le verrons dans les essais de fatigue (la fatigue est réalisée par une répétition du cycle de mouillage-séchage sous tension), l'allongement obtenu en fin de séchage peut provoquer un affaiblissement de la matière.



4.1.2.6. Etude des variations de longueur de filés de différentes torsions à même charge de séchage.

Les éprouvettes sont constituées par un seul filé de coefficient de torsion 100. Ce filé (29 tex) est mis sous une tension de 0,24 g/tex, tordu ou détordu suivant le coefficient de torsion à donner.

Il est alors mouillé puis séché à une température de 40°C sous humidité relative de 0,5 % et sous une tension de 0,24 g/tex. La variation de longueur au séchage est enregistrée en fonction du coefficient de torsion.

Après séchage, le filé est mouillé à nouveau et la variation de longueur au mouillage est également enregistrée en fonction du coefficient de torsion.

RESULTATS:

Sur le graphique page 34 nous avons tracé les droites de régression par la méthode des moindres carrés

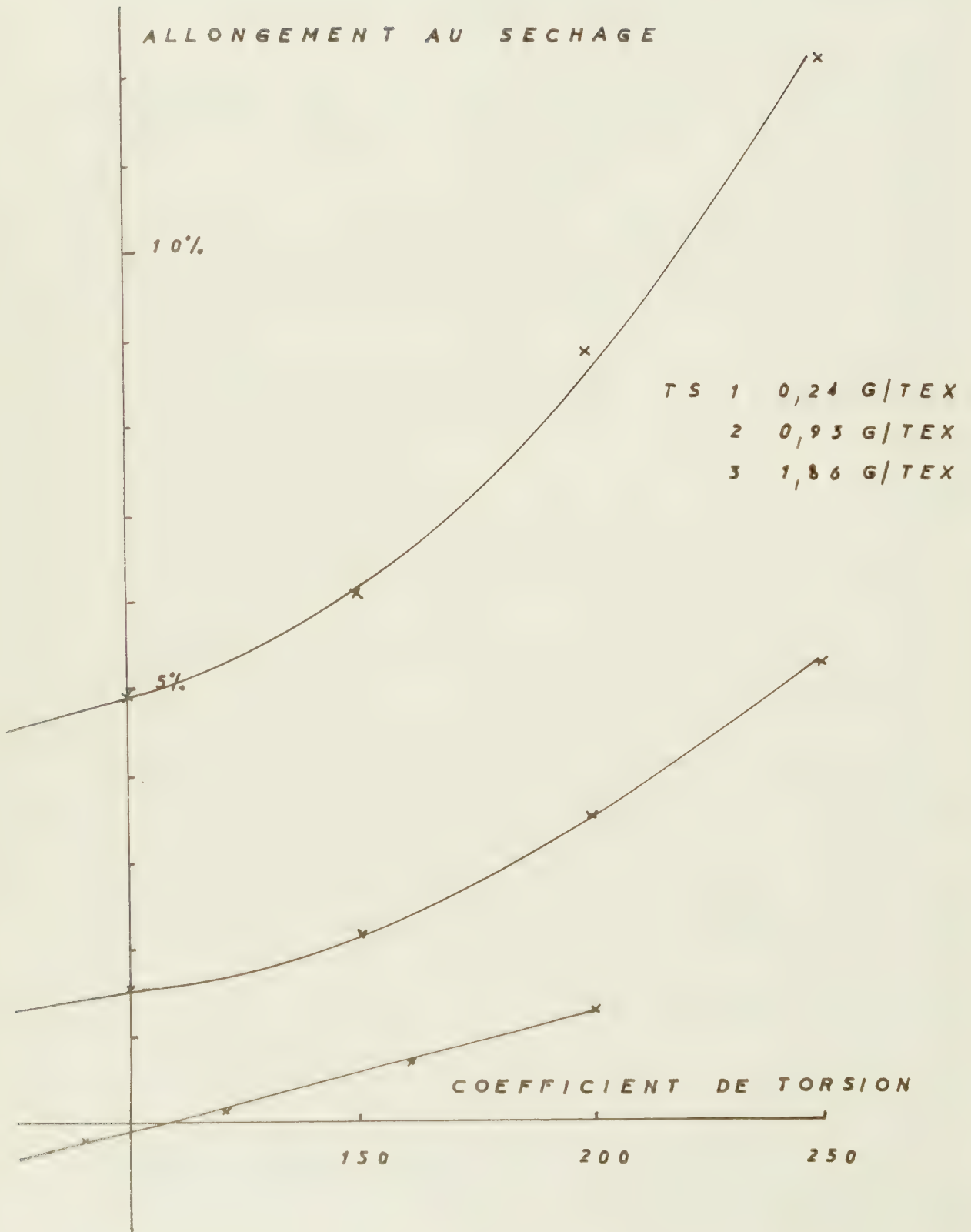
- des variations de longueur au séchage en fonction du coefficient de torsion, coefficient de régression 0,99
- des variations de longueur au mouillage en fonction du coefficient de torsion, coefficient de régression 0,99.

Etant donnée l'échelle adoptée en ordonnée, il semble justifié de considérer une régression linéaire, bien qu'une régression curvilinéaire puisse être possible : la différence est très faible.

Variations de longueur au séchage

Il est très intéressant de constater que la torsion peut modifier significativement la longueur finale après séchage d'un filé.

A cette charge relativement faible, appliquée pendant le séchage (0,24 g/tex) nous observons un retrait pour de faibles coefficients de



torsion (inférieur à 90) et un allongement pour de forts coefficients de torsion (supérieur à 100).

Plus le filé est tordu, plus son comportement diffère de celui de la mèche non tordue.

De plus, si l'on considère d'autres titres de filés composés de fibres d'origines différentes, on retrouve pratiquement un comportement très semblable : ainsi un filé de 62,5 tex et un filé de 12,5 tex soumis aux mêmes essais conduisent aux résultats rapportés sur la figure page 34.

Variations de longueur au mouillage

Comme il fallait s'y attendre, tout allongement au séchage provoque un retrait au mouillage et tout retrait entraîne un allongement au séchage.

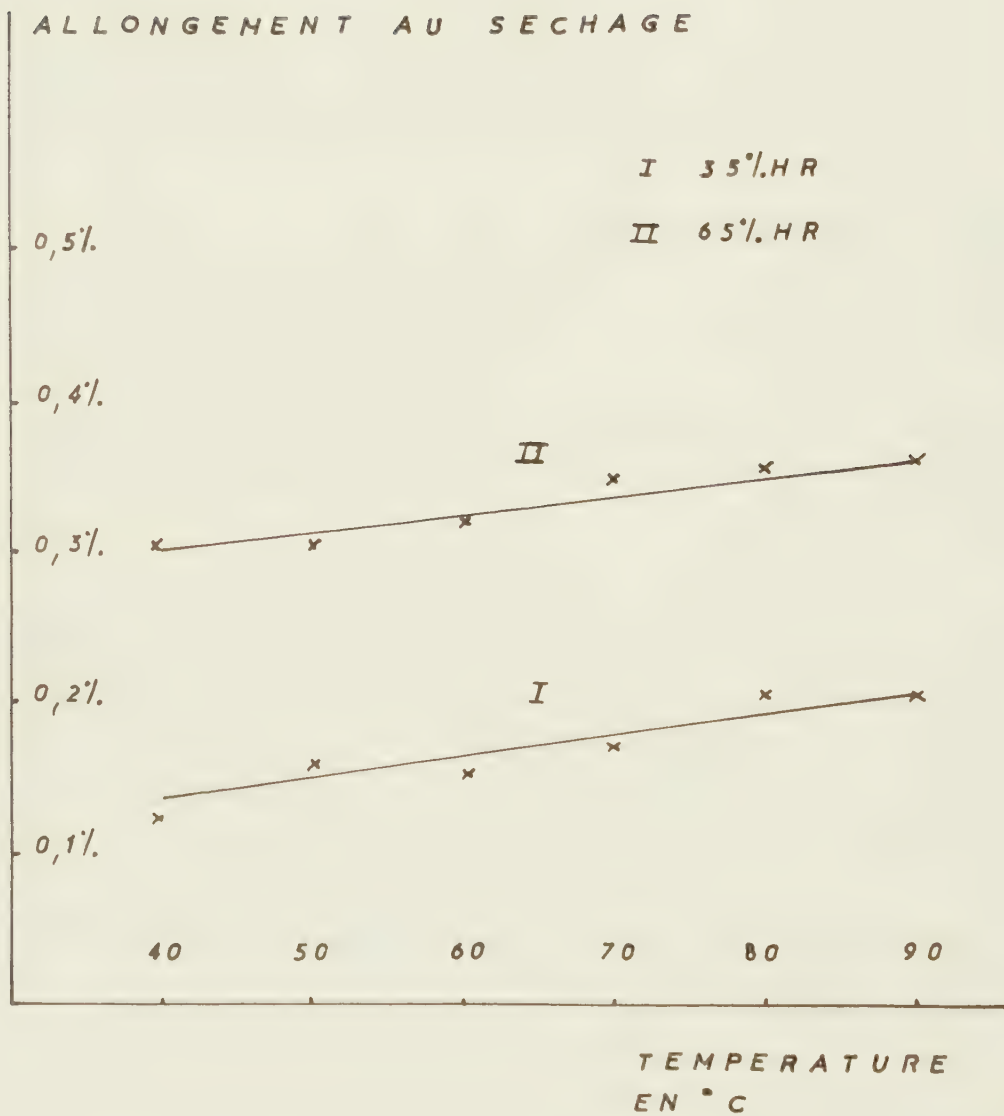
Cependant, il est à remarquer que pour la tension de 0,24 g/tex et avec un coefficient de torsion de l'ordre de 90 à 100, les filés ne se déforment pratiquement pas.

Ceci est intéressant pour l'application industrielle. En effet, les coefficients de torsion appliqués dans l'industrie lainière varient de 60 à 250, mais effectivement les coefficients de torsion 85 - 95 sont les plus fréquents et correspondent à la torsion "chaîne" classique. Ceci signifie donc que tous les traitements de séchage et de mouillage industriels devraient s'effectuer sous une tension faible de l'ordre de 0,24 g/tex.

4.1.2.7. Etude des variations de longueur de filés de torsions différentes et sous charges de séchage variées

Les éprouvettes sont constituées par un filé de coefficient de torsion 100. Ce filé est mis sous une tension de 0,24 g/tex, tordu ou détordu suivant le coefficient de torsion à donner. Il est alors mouillé sous tension constante 0,24 g/tex, mais séché sous une tension variable, à une température de 40°C sous humidité relative de 0,5 %.

Sur chaque éprouvette nous avons effectué un seul séchage.



RESULTATS : voir graphique page 36.

Les allongements au séchage sont d'autant plus grands que le coefficient de torsion augmente à tension de séchage constante et que la charge augmente à coefficient de torsion constant.

4.1.2.8. Etude des variations de longueur de filés à même charge de séchage, torsion, humidité relative de séchage, mais températures de séchage différentes

Les éprouvettes sont constituées par un seul filé de coefficient de torsion 100 soumis à une tension de mouillage et de séchage faible (0,24 g/tex). Ce coefficient de torsion et cette tension ont été choisis pour limiter les variations de longueur dues à ces paramètres.

En fixant l'humidité relative de l'air, nous avons fait varier la température et enregistré les variations de longueur au séchage.

RESULTATS : voir graphique page 38.

Les allongements au séchage sont très peu sensibles à la température de séchage comparativement à l'influence de la tension et de la torsion, si l'on maintient l'humidité relative constante.

4.1.2.9. Etude des variations de longueur de filés fonction du coefficient de torsion du filé et de l'humidité relative de l'air

Les éprouvettes sont constituées par un seul filé auquel nous avons appliqué des coefficients de torsion variables.

Les éprouvettes ont été soumises à des atmosphères à humidités données et variables, la température étant de 80°C.

RESULTATS : voir graphique page 40.

Les courbes I, II et III correspondent à des coefficients de torsion 100, 150 et 200.



Les allongements des filés augmentent avec l'humidité relative de l'air ambiant.

Dans le cas du coefficient de torsion 100 qui est courant industriellement, nous observons un allongement nul pour une humidité relative de 0,5 %.

Les humidités relatives devront être choisies pour éviter les variations de longueur. Ainsi, du point de vue pratique entre 50 et 100 % d'humidité relative, on n'observe guère de modifications d'allongement, sauf pour les coefficients de torsion élevés (> 200).

4.1.2.10. Fatigue au séchage de filés de laine

Les opérations mouillage-séchage ont été répétées jusqu'à rupture du filé.

Nous avons enregistré l'allongement du filé après chaque mouillage et chaque séchage.

Nous avons réalisé de nombreuses courbes d'évolution de la fatigue en fonction du nombre d'opérations. Le graphique page 42 en est un exemple. Les numéros indiquent l'ordre chronologique des expériences.

Nous avons choisi une tension de 0,03 g/tex très faible afin que l'éprouvette puisse se retrouver pratiquement "sans tension" à chaque mouillage. Cette tension correspondait à la tension minimale pour maintenir le filé dans le réacteur.

Les allongements au séchage sont proportionnels au nombre de séchages.

Nous retrouvons au mouillage des allongements qui correspondent à une fatigue du filé.

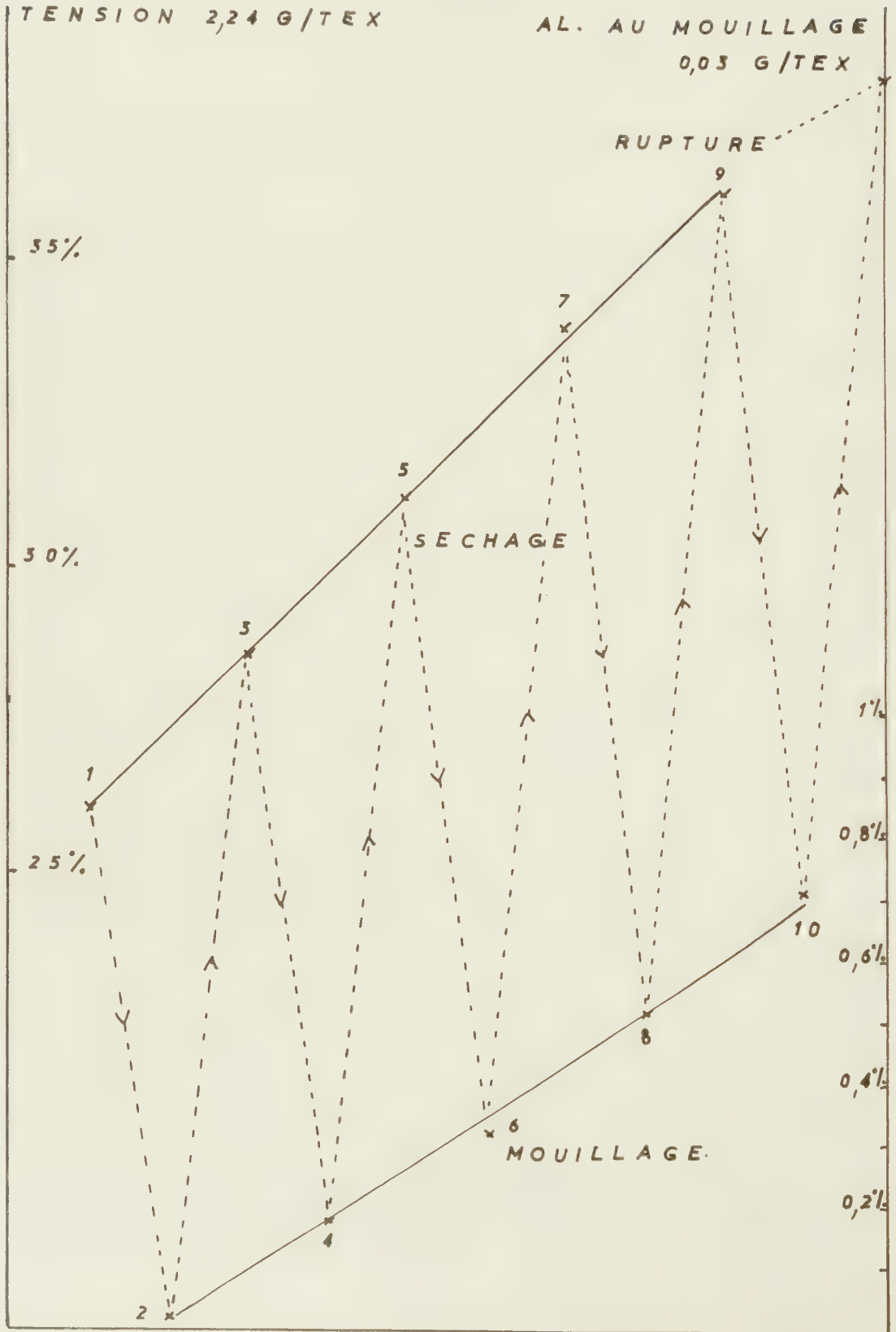
Si nous avons industriellement plusieurs cycles mouillage-séchage, le filé sera d'autant plus allongé au séchage et au mouillage que le nombre de cycles sera plus grand.

ALLONGEMENT AU SECHAGE

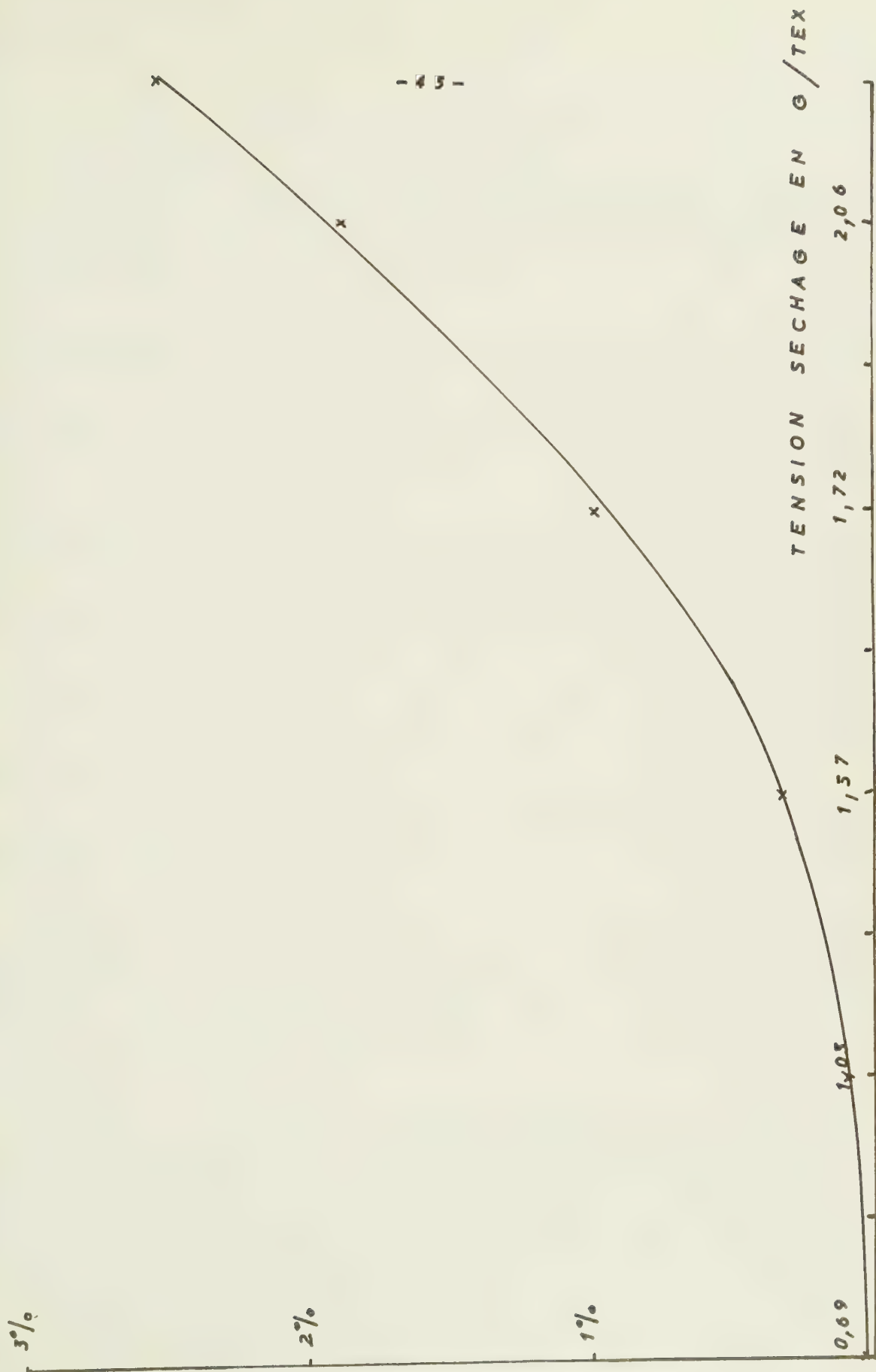
TENSION 2,24 G/TEX

AL. AU MOUILLAGE

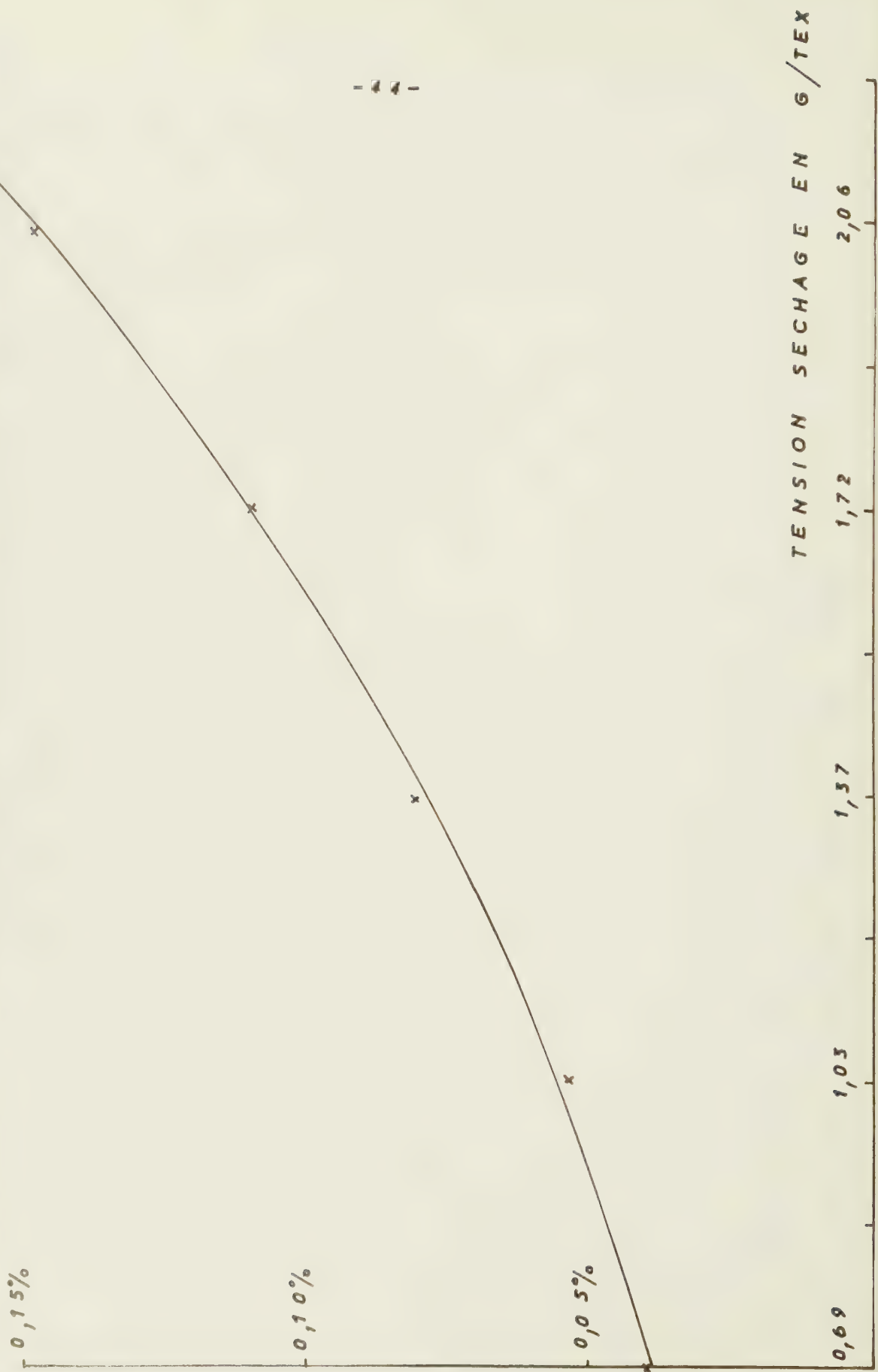
0,03 G/TEX



ALLONGEMENT ENTRE DEUX SECHAGES CONSECUTIFS



ALLONGEMENT ENTRE DEUX MOUILLAGES CONSECUTIFS



— — — — —

Cette évolution va jusqu'à la rupture du filé.

Si nous avons n cycles mouillage-séchage, l'allongement au séchage du $n^{\text{ème}}$ cycle sera égal à l'allongement du séchage du 1er cycle plus $(n-1)$ fois l'allongement entre deux séchages consécutifs.

L'allongement entre deux séchages consécutifs est fonction de la charge de séchage suivant la courbe donnée par le graphique page 43.

L'allongement entre deux mouillages consécutifs est fonction de la charge de séchage suivant la courbe donnée par le graphique page 44.

Industriellement pour éviter la fatigue de la matière textile il y a intérêt à effectuer le minimum d'opérations "mouillage-séchage" ou tout au moins s'il n'est pas possible de faire autrement, d'effectuer ces opérations sous de faibles charges afin de limiter la fatigue.

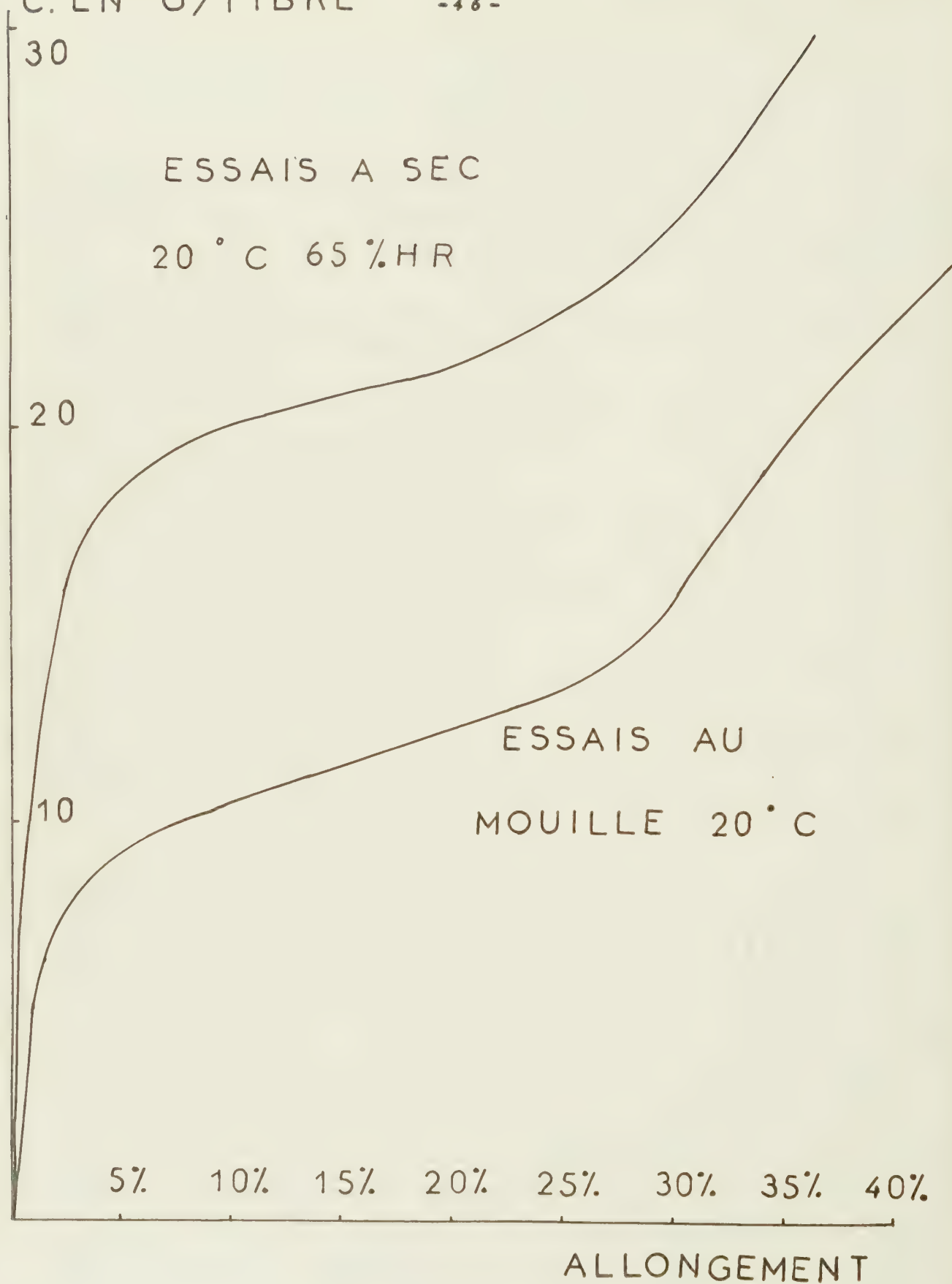
4.1.3. ETUDES SUR MECHES

4.1.3.1. Matière

Il s'agit d'éprouvettes constituées de fibres d'une mèche "double fleece"* de "Texel 3294" de Jouy-en-Josas.

Les fibres sont de longueur égale à celle de l'éprouvette totale. En effet, dans le cas de filés, les fibres étaient de longueur nettement inférieure à celle de l'éprouvette de filé. Ainsi pour ces mèches on évite les accidents de glissement de fibres, notamment dans le cas de coefficients de torsion faibles.

*Une mèche "double fleece" correspond à une touffe de laine dont tous les poils ont localement sur la peau une origine très voisine, et de longueur double de la longueur habituelle correspondant à la tonte annuelle, c'est-à-dire que la mèche a été coupée après deux ans de croissance. Dans notre cas particulier les conditions d'élevage ont été telles que l'on peut considérer effectivement la croissance uniforme sur toute la longueur.



4.1.3.2. Purification

Les fibres ont été débarrassées de leurs impuretés par une extraction à l'éther (deux fois six heures) puis lavées à l'eau distillée à 20°C pendant 24 heures et séchées à l'étuve à 55°C avant d'être portées en chambre conditionnée 65 % HR, 20°C.

4.1.3.3. Caractéristiques

Diamètre : le diamètre moyen des fibres a été déterminé à l'aide d'un appareil de projection (300 mesures) selon la Norme F.L.I.

$$d = 37,4\mu\text{m}$$

Titre : Il est exprimé en tex.

$$\text{titre} = \rho \pi r^2 \ell \text{ (avec } \ell = 1 \text{ km} = 10^5 \text{ cm)}$$

$$\text{titre} = 1,305 \times 3,14 \times (18,7 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 10^5$$

$$\text{titre} = 1,43 \text{ tex}$$

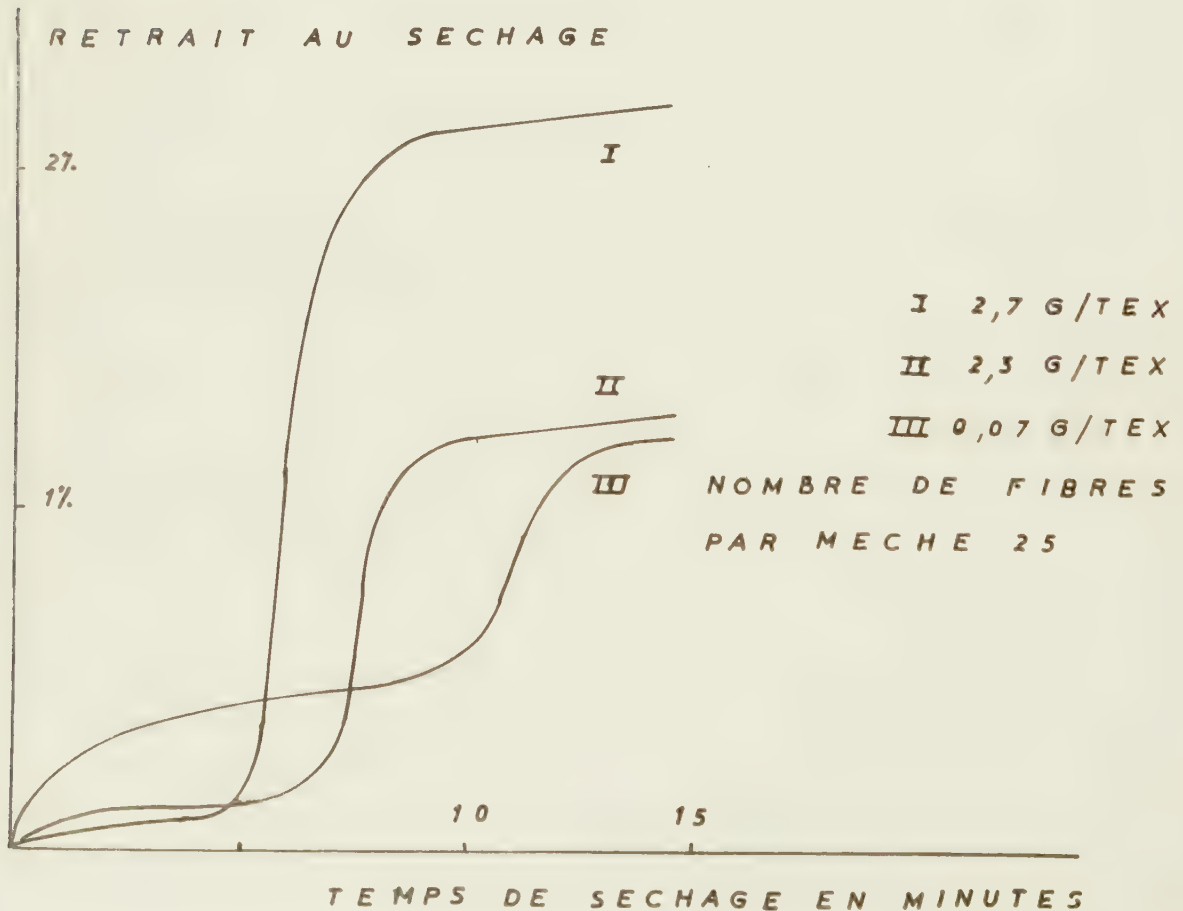
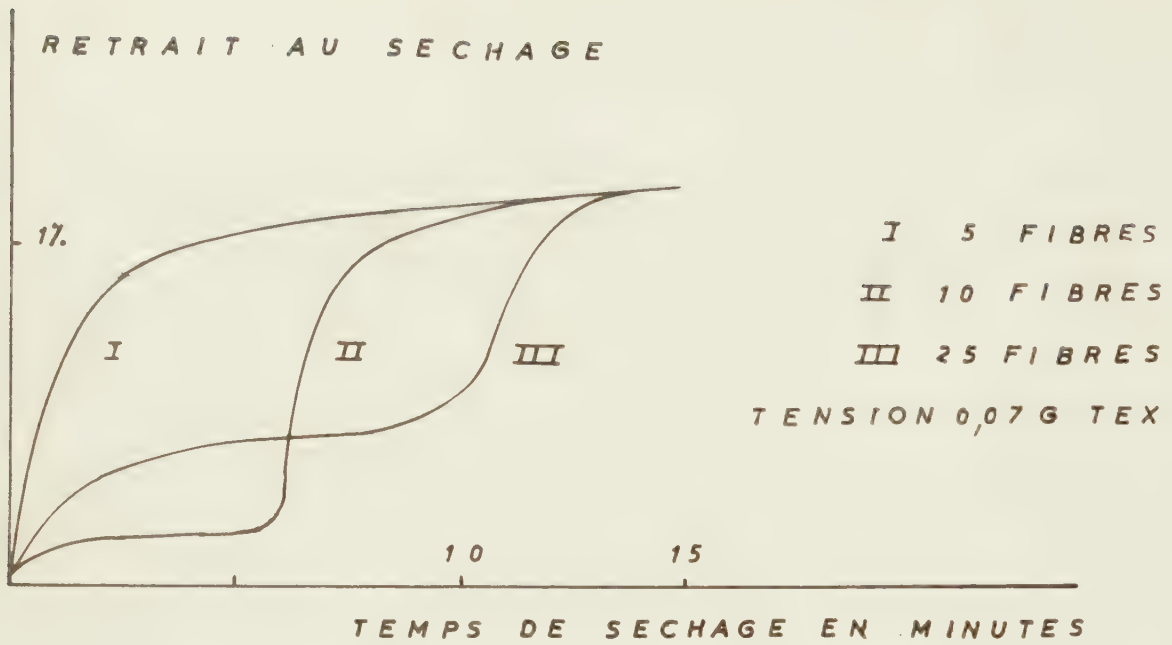
Comportement rhéologique : Il est décrit par les courbes charge-allongement.

Les mesures ont été faites "à sec" après équilibre en chambre conditionnée (HR 65 %, 20°C, essai normalisé) et également en trempant la matière dans l'eau, essai dit "au mouillé" à 20°C. (graphique page 46).

4.1.3.4. Phénoménologie du retrait au séchage

De nombreuses études du séchage de fibres de laine ont été faites en particulier par HALY et FEUGHELMAN qui ont étudié les variations de tension et le recouvrement de longueur après séchage de fibres maintenues à longueur constante au cours du séchage.

Ils ont trouvé un minimum de tension au séchage pour un allongement de 2 à 3 %. Le phénomène a été observé dans le cas de nos fibres et nous avons trouvé un minimum de retrait au séchage pour une tension de 2 g/tex ce qui correspond à un allongement de 1,5 % dans la courbe charge-allongement.



Nous nous sommes plus particulièrement attaché à la phénoménologie du retrait au séchage.

Le retrait au séchage après mouillage de mèches de laine s'effectue en deux phases, tandis que pour une fibre unique de laine il s'effectue toujours de façon monotone, c'est-à-dire en une seule phase sans palier.

Il semble donc que l'opération de mouillage agisse de manière uniforme, homogène et continue sur la matière individualisée.

Le retrait au séchage d'une mèche correspondant à la première phase est d'autant plus important que le nombre de fibres est augmenté, à tension par fibre constante (voir graphique page 48) et que la tension est diminuée à nombre de fibres constant (voir graphique page 48).

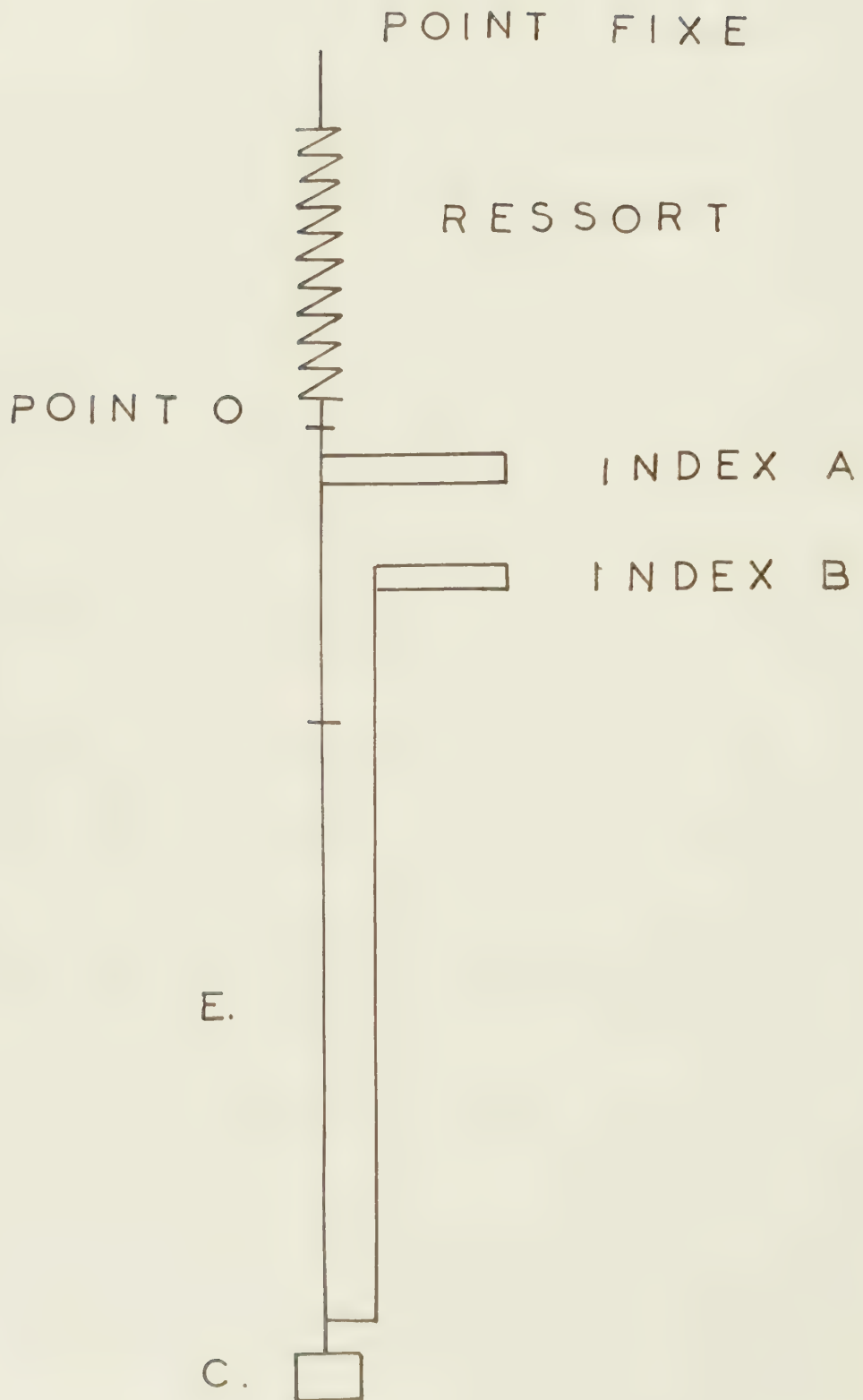
On peut alors expliquer les phénomènes observés en dissociant l'eau fixée en "eau interfibre" ou en "eau capillaire" entre les fibres et en eau intrafibre, c'est-à-dire l'eau sorbée par les fibres.

Ainsi : juste avant le séchage et après évacuation de l'eau de mouillage contenue dans le réacteur, les fibres de laine composant la mèche lient entre elles de l'eau interfibre et la mèche a encore un aspect mouillé.

Au cours du séchage jusqu'à la fin de la première étape l'eau interfibre s'évapore et la mèche prend alors un aspect sec à la fin de la première étape.

L'élimination de l'eau interfibre se fait progressivement et est conditionnée par la géométrie de la mèche.

A même charge de séchage par fibre, si la mèche contient beaucoup de fibres, donc beaucoup d'eau interfibre, le temps d'élimination de toute l'eau interfibre est grand.



L'accroissement de la charge à nombre de fibres égal diminue la section de la mèche, par conséquent la quantité d'eau prise entre les fibres et, par suite, le temps d'élimination de l'eau interfibre.

4.1.3.5. Mesure des variations de poids d'eau contenus dans une mèche de laine au cours du séchage

Nous avons pu constater l'évacuation de "l'eau interfibre" lors du phénomène de séchage.

Nous avons réalisé un montage (graphique page 50) avec lequel nous avons étudié :

1°) en bloquant le point 0

les variations de longueur au séchage de l'éprouvette en suivant l'index B

2°) en débloquant le point 0

a) les variations de poids d'eau contenus dans l'éprouvette en suivant l'index A

b) la somme des variations des poids d'eau et des variations de longueur de l'éprouvette en suivant l'index B.

Cette technique nous a permis de voir que le maximum d'eau s'élimine pendant la première étape de séchage (voir figure page 52), c'est-à-dire pendant l'élimination de l'eau non sorbée.

La dernière étape de séchage (pendant laquelle il y a retrait) correspond à l'élimination de l'eau sorbée dans les fibres, c'est-à-dire à une partie faible qu'il n'a pas été possible de saisir.

La phénoménologie du séchage est très importante à connaître, car les variations de longueur indiquent les différentes phases d'élimination de l'eau (eau interfibre, eau intrafibre) et par conséquent correspondent à l'atteinte d'un séchage proprement dit de la matière elle-même.

VARIATIONS RETRAIT
DIMINUTION POIDS D'EAU

RETRAIT + POIDS D'EAU

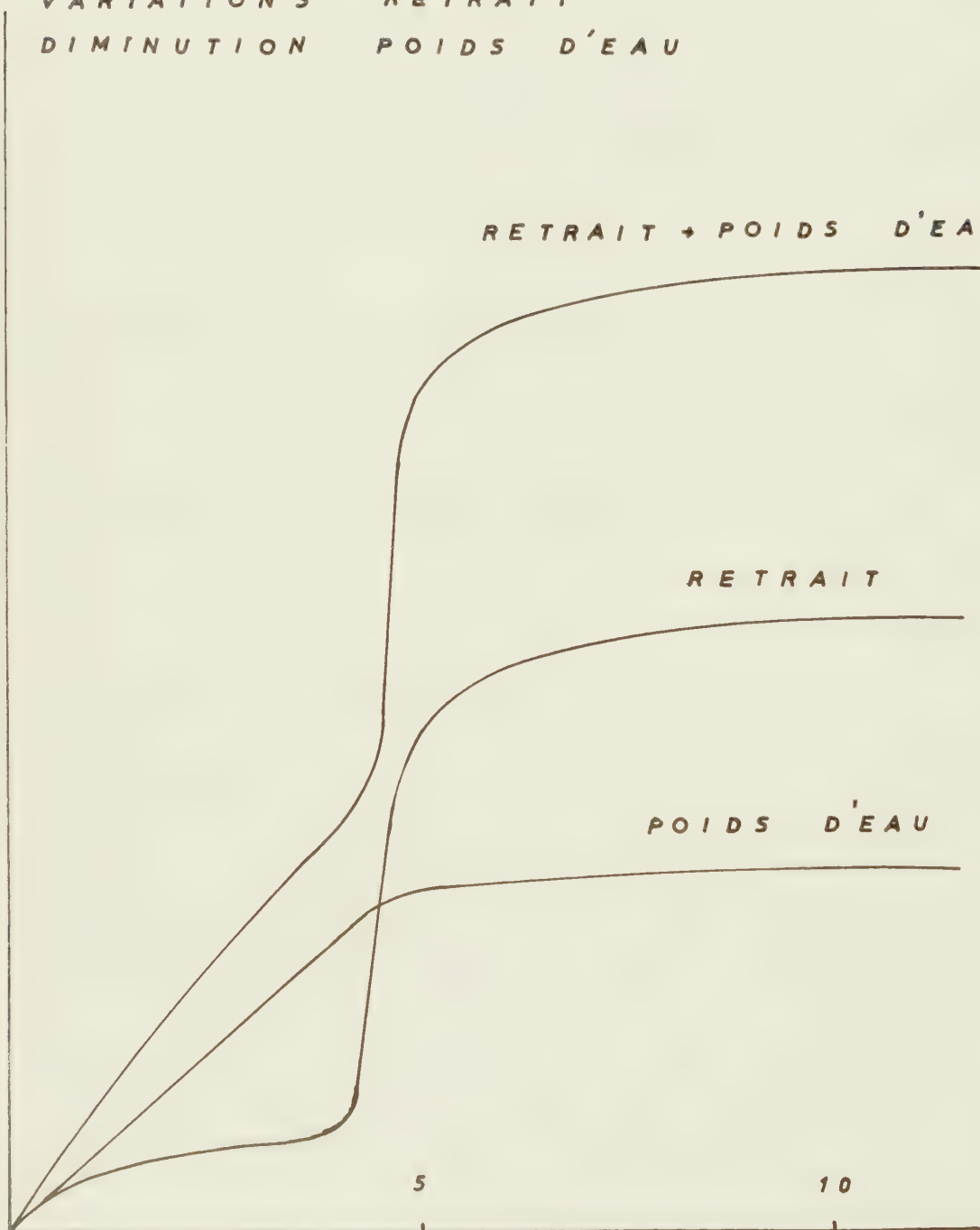
RETRAIT

POIDS D'EAU

5

10

TEMPS DE SECHAGE EN MINUTES



4.1.3.6. Etude des variations de longueur de mèches tordues à même charge de séchage mais de torsions différentes

Dans les mêmes conditions que dans l'étude des filés (4.1.2.7.) nous avons étudié les variations de longueur de mèches de 20 fibres (29 tex) de torsions différentes.

Sur le graphique page 54 nous avons représenté en trait plein la courbe obtenue dans le cas de la mèche et en pointillé la courbe obtenue dans le cas du filé.

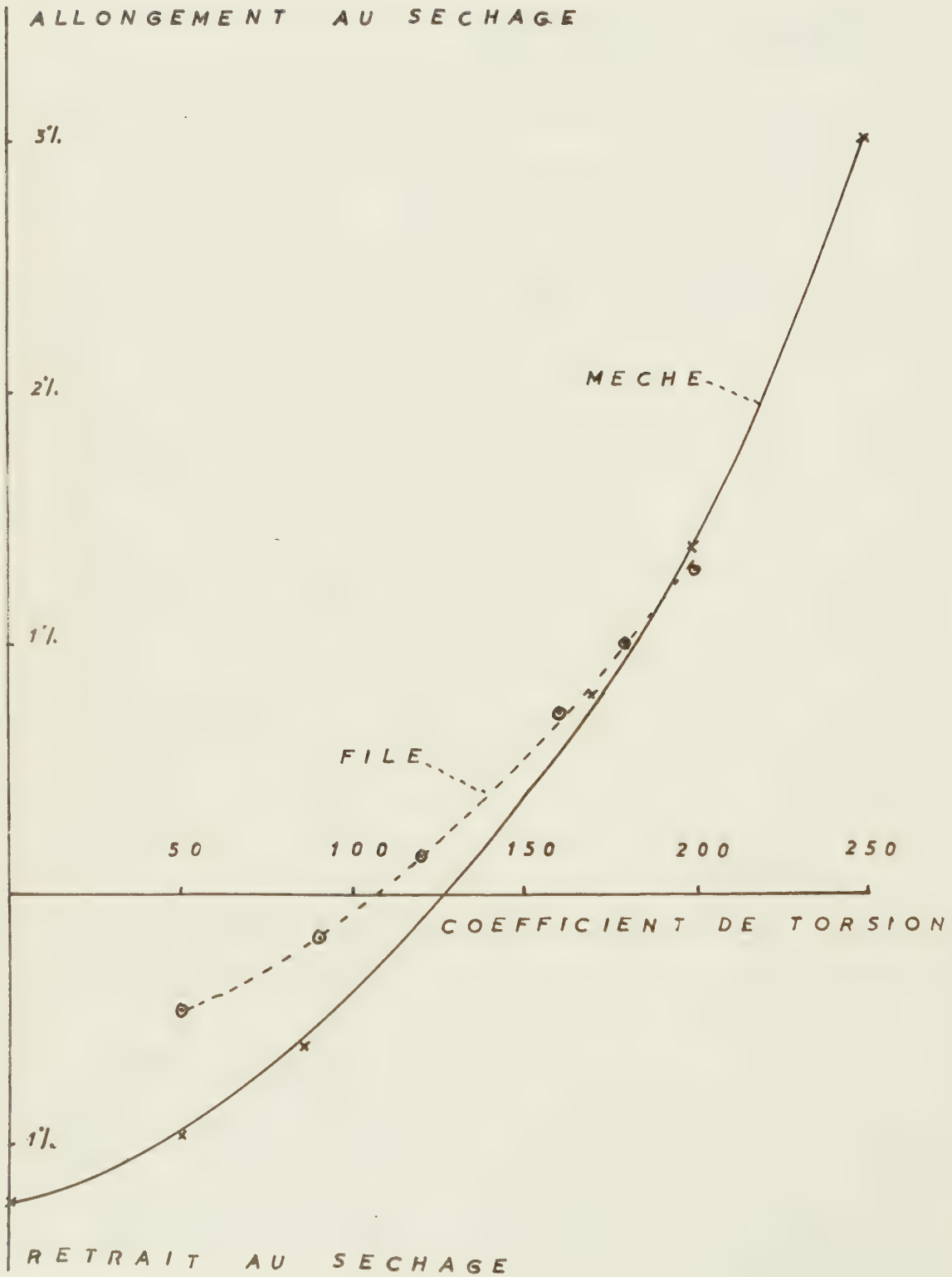
Nous voyons que, aussi bien les allures de ces courbes que les retraits et les allongements au séchage sont semblables pour de mêmes allongements.

Les différences observées à faible coefficient de torsion (de l'ordre de 50) sont sans doute dues au glissement des fibres dans les filés qui entraîne des retraits moindres.

Comme nous l'avions signalé dans le cas de filés le séchage peut conduire dans le cas de faibles coefficient de torsion à un retrait, dans le cas de forts coefficients de torsion à un allongement.

Nous pouvons considérer que :

- dans le cas de faibles coefficients de torsion, nous retrouvons les propriétés mécaniques axiales de la fibre, c'est-à-dire allongement au mouillage et retrait au séchage ;
- dans le cas de forts coefficients de torsion les propriétés mécaniques perpendiculaires à l'axe de la fibre deviennent prédominantes en provoquant le grossissement de la mèche d'une part, et le raccourcissement de l'angle embrassé par la longueur de la fibre d'autre part, ce qui provoque une contraction du pas des hélices formées par les fibres et par conséquent nous observons un retrait.



4.1.3.7. Conclusions pratiques de cette étude du comportement au séchage

Dans les conditions industrielles du séchage, les caractéristiques mécaniques et propriétés de la matière peuvent être variées en fonction des tensions appliquées, de la température, de l'humidité relative et de la torsion des filés à sécher.

Notre étude a mis en évidence l'importance relative de ces divers paramètres pour obtenir un séchage régulier et uniforme, conduisant à un équilatraitement pour tous les fils.

Ainsi les paramètres "sensibles" méritent une attention particulière.

Il ressort que

- pour le filé avec un coefficient de torsion aux alentours de 90 à 100, le filé est le moins sensible aux variations éventuelles des conditions de séchage, quels que soient le titre et l'origine des filés,
- la tension appliquée pendant le séchage doit être faible ; des variations de tension, dès que l'on dépasse 0,24 g/tex entraînent des variations de caractéristiques mécaniques,
- des variations d'humidité relative durant le séchage entraîneront des variations de caractéristiques d'autant plus importantes que l'humidité relative est plus faible. Pour les filés normaux de coefficient de torsion inférieur à 150, des variations d'humidité relative entre 50 et 100 % n'entraînent guère de variations de caractéristiques,
- par contre, la température, en soi, n'a guère d'influence dans le domaine compris entre 40°C et 100°C.

Si ces résultats sont déjà précieux pour l'industrie, il n'en est pas moins utile de pouvoir les rattacher autant que possible aux connaissances de la structure de la laine.

C'est pourquoi nous avons continué ce travail en recherchant quelle évolution de structure provoque les conditions de séchage à l'origine de modifications de caractéristiques de la laine.

4.2. ETUDE DES VARIATIONS DE STRUCTURES

Les variations de longueur observées sont en relation avec des variations de structures, et celles-ci dépendent des liaisons entre les éléments architecturaux intimes de la fibre.

C'est pourquoi nous avons abordé l'étude de la nature possible de ces liaisons par une évaluation de leur énergie, en déterminant les chaleurs de mouillage avant et après déformations en relation avec les variations de sorption d'eau correspondant à ces déformations.

Comme l'eau n'est pas fixée à l'intérieur des domaines fortement organisés dits cristallins et inaccessibles, les modifications éventuelles de sorption correspondent à leur tour, à des modifications de répartition des domaines organisés et moins organisés ; aussi avons-nous complété cette étude de variations de structure par des investigations aux rayons X.

4.2.1. CHALEURS DE MOUILLAGE DE MECHES DE FIBRES

Comme pour les autres investigations de structure nous avons utilisé les fibres de mêmes mèches de TEXEL 3294.

Les effets enthalpiques accompagnant les phénomènes de sorption d'eau par les fibres ont été suivis par calorimétrie au moyen du microcalorimètre différentiel de Calvet décrit en annexe (6.2.2.).

Etant donné les difficultés expérimentales pour réaliser un mouillage, un séchage et surtout une détermination calorimétrique de la chaleur de mouillage, nous avons effectué divers essais dans des conditions variables :

4.2.1.1. Chaleurs de mouillage de fibres ayant été allongées à un allongement donné et relâchées

Les fibres à étudier ont été allongées - au mouillé pour obtenir des déformations importantes - à l'aide d'une micromachine Chevenard modifiée (voir 6.2.1.) en les amenant à faible vitesse (allongement 1,6 %/heure) à

CHALEUR DE MOUILLAGE TOTALE
EN CAL/G DE FIBRES ALLONGEES
ET RELACHEES

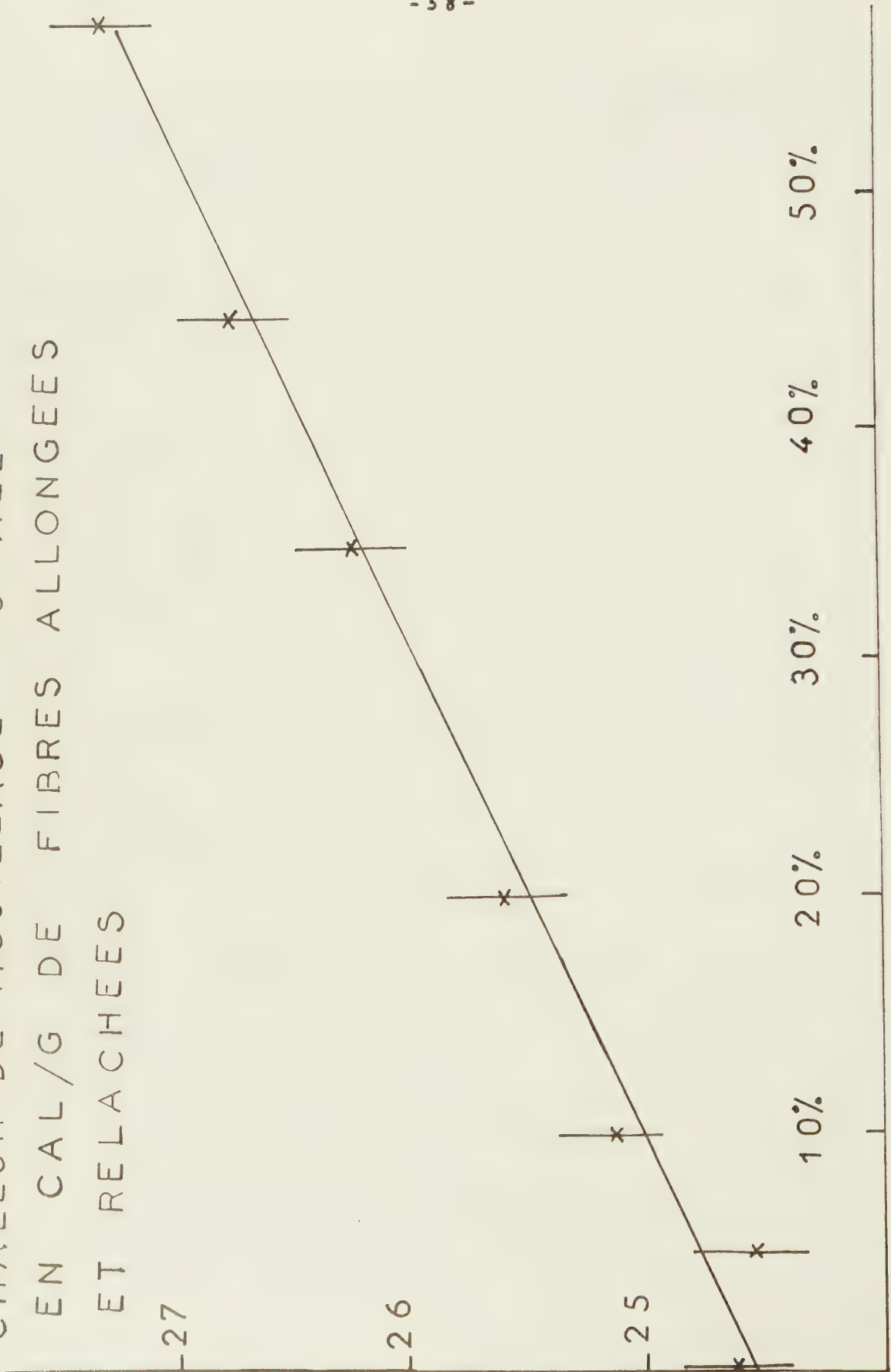
-27

-26

-25

10% 20% 30% 40% 50%

ALLONGEMENT



la longueur finale désirée. Ces mêmes fibres maintenues allongées sont alors placées pendant une nuit (14 heures) en chambre conditionnée (20°C, 65% HR). Ces fibres sont alors abandonnées à elles-mêmes pendant 6 heures (donc sans tension) après quoi nous avons déterminé leur chaleur de mouillage ; pour ce faire nous les avons séchées sous pression réduite 10^{-5} torr pendant 3 jours, selon la technique décrite en 6.2.3.

Précision de la méthode

La mesure de la chaleur de mouillage (en cal/g) d'un échantillon revient à faire une mesure de surface de la courbe calorimétrique et une mesure de masse de l'échantillon.

L'effet thermique est donné par

$$Q = \frac{S \times c}{M}$$

où : S = surface d'intégration de la courbe calorimétrique

c = coefficient calorimétrique

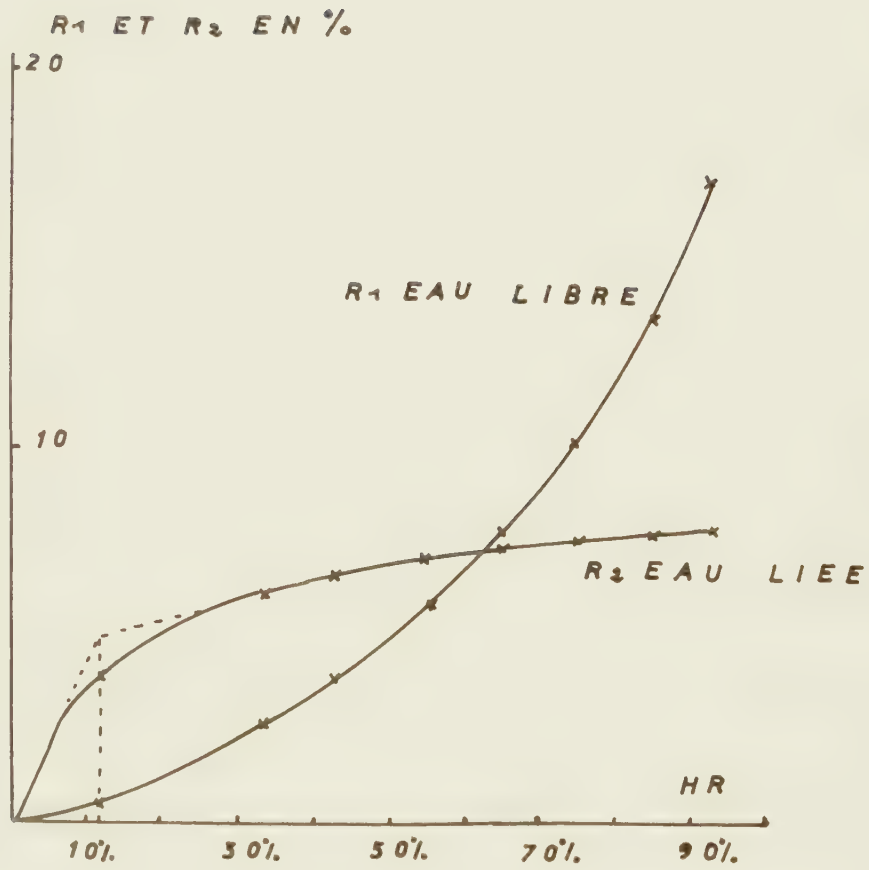
M = masse de l'échantillon (g).

La limite supérieure de l'erreur relative sur la chaleur de mouillage sera

$$\frac{\Delta Q}{Q} \leq \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta c}{c} + \frac{\Delta M}{M}$$

L'intégration de la surface S a été faite à l'aide d'un planimètre et a été comparée au comptage élémentaire des carreaux du diagramme. L'erreur relative est de l'ordre de 0,5 %.

L'étalonnage du calorimètre a été réalisé par effet Joule et la différence entre les calories engagées par effet Joule et les calories récupérées s'est révélée être de l'ordre de 0,25 %.



Les mesures de masse de l'échantillon (10 mg) ont été faites à l'aide d'une balance de torsion (précision 1/100 mg) ce qui correspond pour chaque mesure à une erreur relative de 0,2 %.

L'erreur relative sur la chaleur de mouillage est donc inférieure à 1 %.

L'erreur absolue de chaque mesure a été représentée sur les graphiques de mesures.

RESULTATS : voir graphique page 58.

Il en ressort que la chaleur de mouillage est fonction de l'allongement donné. On trouve, en supposant qu'il existe une relation linéaire entre la chaleur de mouillage Q et l'allongement $\frac{\ell}{100}$, un coefficient de corrélation empirique égal à 0,933, en appelant $\ell = \frac{\Delta \ell}{\ell_0} \times 100$ et ℓ_0 la longueur initiale.

Le calcul de ce coefficient a été effectué selon la méthode des moindres carrés à l'aide de la calculatrice à programmes magnétiques.

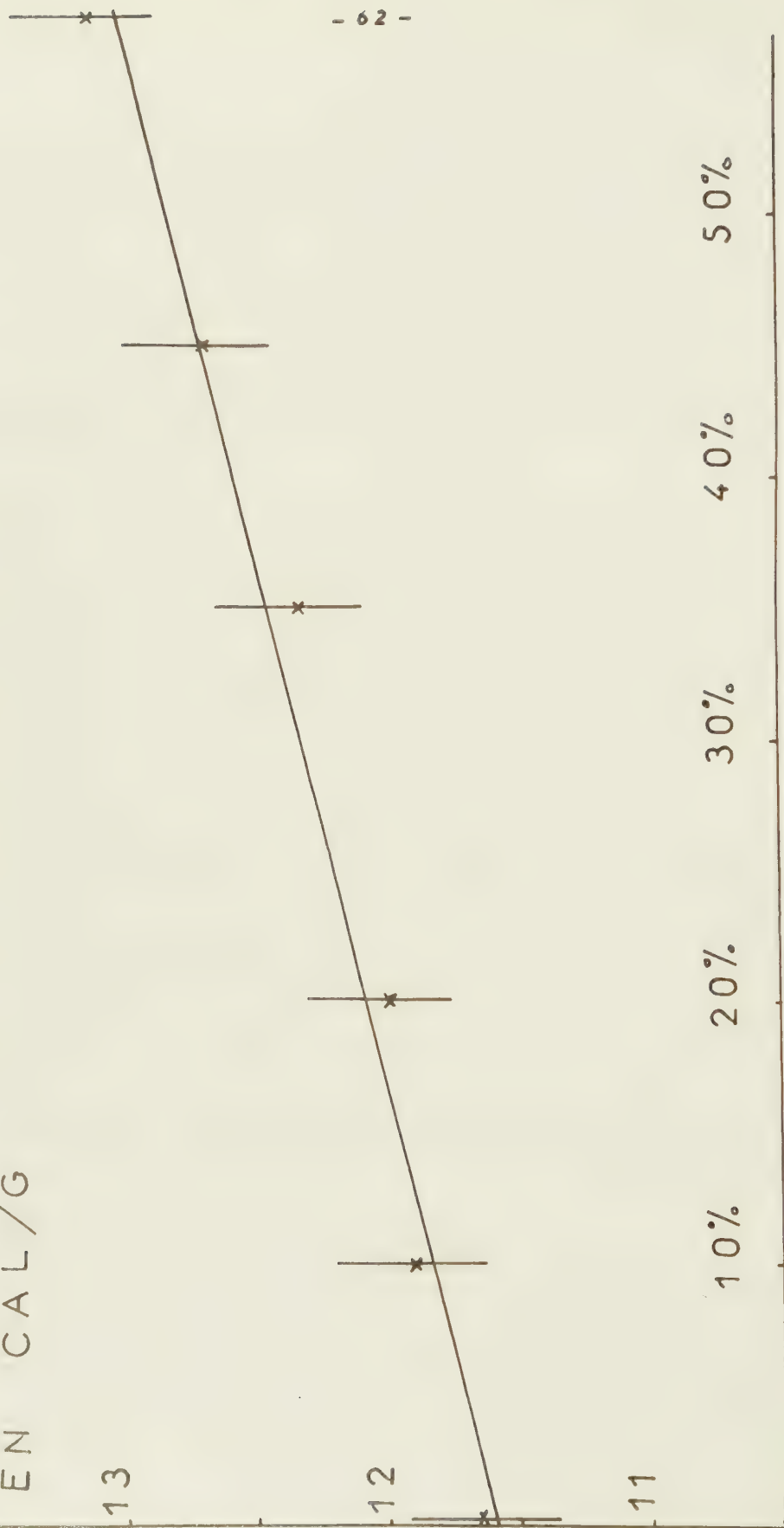
Malgré la partie correspondant aux faibles allongements (inférieurs à 5 %), le résultat obtenu est suffisamment voisin de 1 pour admettre la relation

$$Q = a \ell + b \quad \text{avec} \quad a = 0,05 \quad \text{et} \quad b = 24,56$$

et dans ce cas, b représenterait la chaleur de mouillage de la fibre native, n'ayant pas subi d'allongement.

Toutefois, s'il existait un minimum pour les faibles allongements, bien que guère significatif ici, il serait à rapprocher aux résultats mentionnés par HALY et FEUGHELMAN sur leurs déterminations de la tension de séchage à allongements constants pour laquelle ils avaient également remarqué un minimum correspondant à 2 - 3 % d'allongement.

CHALEUR DE MOUILLAGE "EAU LIEE"
EN CAL/G



4.2.1.2. Chaleurs de mouillage de fibres allongées puis séchées sur $P_{40}O_{10}$ sans tension et finalement conditionnées à une humidité relative de 12 %

Les fibres allongées comme précédemment ont été séchées sur $P_{40}O_{10}$ pendant 15 jours sans tension, mais mises en équilibre en atmosphère d'humidité relative de 12 % pour les placer en absorption.

En effet, on peut admettre que lors du phénomène de sorption d'eau sur fibres, une fraction de l'eau sorbée est capable de se fixer sur les groupes réactifs hydrophiles (eau liée) et le reste s'absorbe sous une forme non liée chimiquement comparable à celle de l'eau liquide (eau libre).

Les fractions d'eau libre r_1 et d'eau liée r_2 ont été calculées dans le cas de la laine pour différentes humidités relatives, selon les techniques utilisée par CHABERT (72), et ont été représentées sur le graphique page 60.

Si l'on considère la courbe représentative de la fixation d'eau liée en fonction de l'humidité relative croissante, il ressort que cette courbe a une croissance très rapide pour les faibles humidités relatives et une croissance très faible à partir de 12 % d'HR; aussi avons-nous choisi cette humidité relative de 12 % pour mettre en évidence l'effet de l'eau liée.

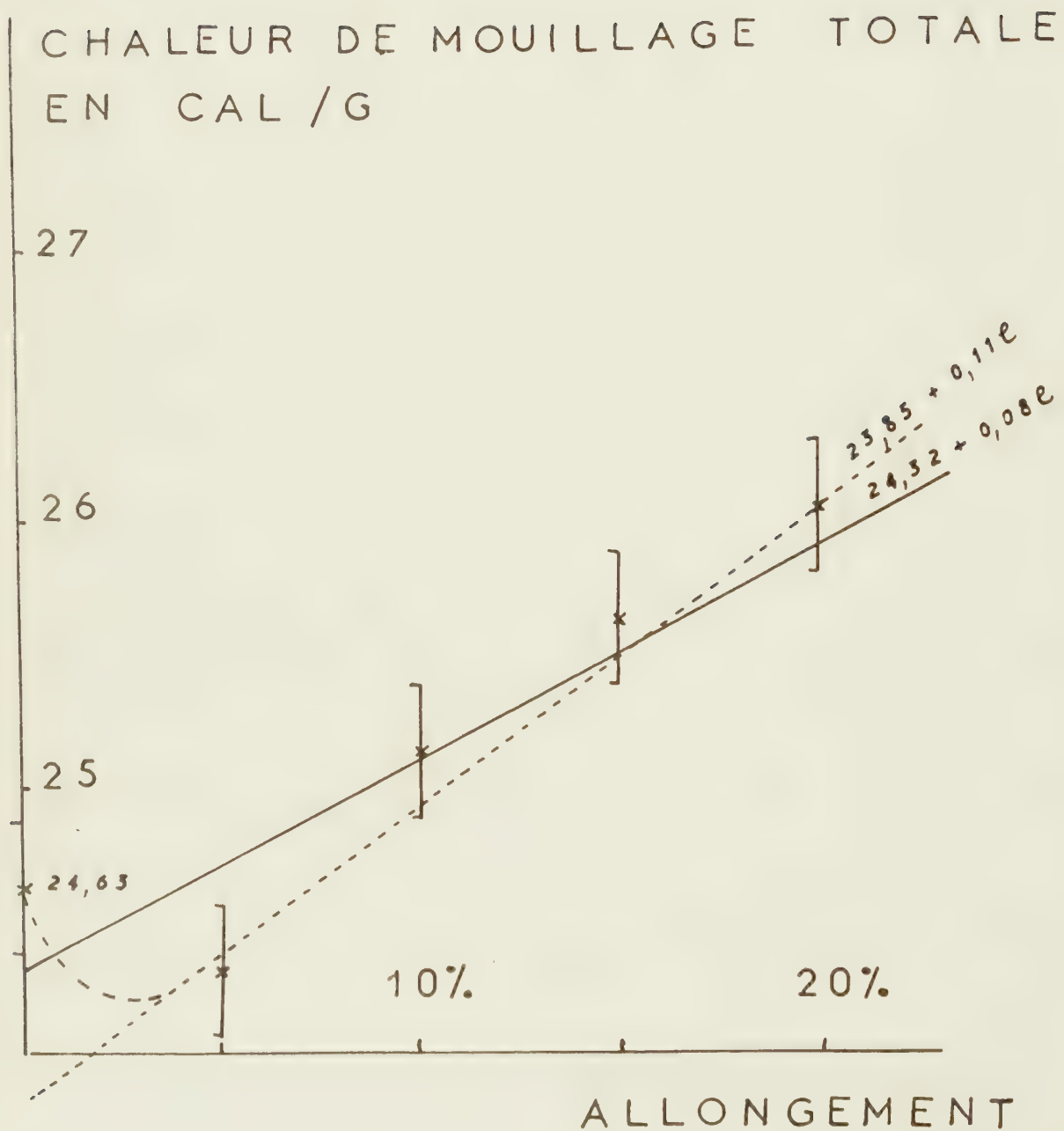
En prenant des fibres séchées sur $P_{40}O_{10}$, on peut déterminer la chaleur totale de mouillage correspondant donc à l'eau liée et à l'eau libre.

Si Q_T est la chaleur totale de mouillage et si $Q_{12\%}$ est la chaleur de mouillage de fibres conditionnées préalablement en atmosphère d'humidité relative 12 %, la différence $Q_T - Q_{12\%}$ représentera l'effet thermique dû à l'eau liée.

Nous avons donc fait des mesures de chaleur de mouillage $Q_{12\%}$ et Q_T en fonction de traitements mécaniques afin de connaître les augmentations correspondantes dues à l'eau liée, soit $Q_T - Q_{12\%}$.

RESULTATS : voir graphique page 62.

./.



Des résultats obtenus il ressort que la chaleur de mouillage pour l'eau liée est une fonction linéaire de l'allongement donné durant le mouillage préalable. Nous avons donc calculé les coefficients a et b et le coefficient de corrélation

$$Q_T - Q_{12\%} = 0,025 \text{ cal} + 11,59$$

Le coefficient de corrélation égal à 0,981 est encore voisin de 1 ; si l'on considère qu'à 12 % d'HR on n'a fixé qu'une fraction, très importante certes, de l'eau liée, on peut donc raisonnablement admettre que la chaleur de mouillage de l'eau liée est linéaire avec l'allongement.

Pourtant, pendant l'abandon durant 6 heures sans tension en chambre d'atmosphère normale et pendant le séchage effectué également sans tension, la laine pouvait recouvrer partiellement sa longueur initiale et de ce fait les mesures calorimétriques ne correspondent qu'aux allongements résiduels ; malheureusement il n'a pas été techniquement possible de les caractériser.

Pour que la conclusion soit valable, il faut également admettre que les allongements résiduels soient fonction (linéairement) des allongements donnés préalablement au mouillage. N'étant pas en mesure de vérifier cette hypothèse autrement, il nous fallait donc reprendre le cas de fibres maintenues à longueur constante durant toute l'expérience, détermination calorimétrique comprise.

4.2.1.3. Chaleurs de mouillage de fibres ayant été allongées à un allongement donné et maintenues à cet allongement pendant le mouillage au calorimètre

Pour pouvoir raccorder ce qui précède au cas d'un séchage sous tension, nous avons mis en oeuvre une technique expérimentale délicate et qui a nécessité la réalisation de cellules appropriées décrites en 6.2.5.

Les fibres ont été allongées comme précédemment, mais maintenues à longueur constante pendant le séchage et pendant l'essai calorimétrique. Ainsi on évite le travail de déformation par fluage, susceptible de gêner
./.

l'interprétation.

Les résultats sont rapportés sur le graphique page 64.

En recherchant la corrélation linéaire éventuelle entre Q_T et l'allongement, nous avons calculé comme précédemment les coefficients par la méthode des moindres carrés.

$$Q_T = 0,08 \ell + 24,32$$

avec un coefficient de corrélation de 0,928.

Quoique encore assez proche de 1, le coefficient de 0,928 est plus faible, et il apparaît sur le graphique page 64 - droite en trait plein, correspondant à l'équation (1) - que le résultat à 5 % est en dehors de la série, si l'on tient compte des erreurs physiques sur les mesures en dehors des fluctuations expérimentales qui sont extrêmement faibles vu la nature des éprouvettes. En admettant la présence d'un minimum - correspondant au minimum de 2 - 3 % décrit par HALY et FEUGHELMAN - on ne considère que les points 5, 10, 15, 20 % pour lesquels la régression calculée selon la méthode des moindres carrés, est traduite par la courbe en pointillé de pente 0,11 et de coefficient de corrélation de 0,99 bien meilleure, selon l'équation

$$Q_T = 0,11 \ell + 23,85$$

Bien entendu la valeur 23,85 n'a aucune signification physique, la chaleur de mouillage de la fibre native et sèche, n'ayant subi aucun allongement, étant directement mesurée (24,63 cal).

Il est à remarquer que la pente de 0,11 significativement plus grande que celle de 0,05 trouvée dans le cas des fibres qui avaient été allongées et relâchées, ce qui semble logique et normal, car en plus des effets de travail de déformation par retrait au séchage et au cours du mouillage calorimétrique, on peut également admettre lors du relâchement des fibres, la reformation de certaines liaisons secondaires ; par conséquent lors du mouillage calorimétrique les sites correspondant à ces liaisons ne seraient ./. .

plus libres pour fixer l'eau, ce qui se traduit par une diminution de chaleur de mouillage totale.

En résumé, de cet ensemble de mesures calorimétriques il ressort que :

- Si l'on allonge des fibres au mouillé et si l'on maintient cet allongement fixe durant le séchage et pendant l'essai calorimétrique, les chaleurs de mouillage de ces fibres croissent avec l'allongement imposé et fixé.

Cet accroissement de chaleur de mouillage est proportionnel à l'allongement imposé - pour les allongements supérieurs à 5 % - ceci a pu être vérifié avec un coefficient de corrélation de 0,99 jusqu'à 20 % d'allongement ; car au delà de 20 % d'allongement fixé il n'a plus été possible de monter correctement les fibres de laine sur la cellule.

L'équation de la droite de régression pour les domaines de 5 à 20 % est $Q_T = 0,11 \ell + 23,85$.

- Si l'on allonge des fibres au mouillé, si l'on maintient cet allongement pendant un séchage partiel en chambre conditionnée normale (20°C, 65 % d'HR) jusqu'à équilibre, mais si l'on permet un relâchement sans tension pendant le séchage et durant l'essai calorimétrique, les chaleurs de mouillage de ces fibres croissent également avec l'allongement imposé initialement, mais à un degré moindre que précédemment - la pente est alors de 0,05 - selon le retrait partiel permis pendant le repos sans tension. Notons que cette correspondance linéaire a pu être vérifiée jusqu'à près de 60 % d'allongement initialement imposé.

On peut donc admettre que ce phénomène linéaire soit similaire que l'on maintienne les fibres sous tension jusqu'à la détermination calorimétrique comprise, ou que l'on permette un relâchement après équilibre en atmosphère normale.

- On observe un minimum de chaleur de mouillage dans la courbe de chaleur de mouillage en fonction de l'allongement imposé et fixé, et qui se situe

au niveau de 2 à 3 % d'allongement imposé ; cette observation est à rapprocher au minimum de tension de séchage signalé par HALY et FEUGHELMAN pour 2 à 3 % d'allongement fixé.

Il reste maintenant à voir comment évolue la sorption avec l'allongement imposé.

4.2.2. SORPTIONS SUR FIBRES SANS TENSION ET SOUS TENSION

4.2.2.1. Méthode suivie

Nous avons déterminé la reprise de fibres sans tension et sous tension dans des conditions d'humidité relative et de température définies.

Rappelons que la reprise r est

$$r = \frac{m_o - m_s}{m_s} \times 100$$

où m_o est la masse humide de la fibre à l'équilibre

m_s est la masse anhydre de la fibre à l'équilibre.

Pour présenter la matière sous tension à l'atmosphère déterminée, jusqu'à atteinte de l'équilibre, il faut utiliser un support suffisamment rigide et ne gênant pas l'échange de l'eau entre la matière textile et l'atmosphère. Ce support ainsi que la technique de mesure qu'il fallait mettre en oeuvre, sont décrits en 6.3.1.

Pour se placer dans les conditions de l'étude calorimétrique nous avons déterminé la sorption après équilibre à 0 % d'HR, à 12 % d'HR.

Compte tenu de la masse M du support chargé, la reprise (absorption) de la laine sera

$$r = \left[\frac{M_{12} - m_{12}}{M_o - m_o} - 1 \right] 100$$

où les indices 12 et o correspondent à 1'HR de 1'atmosphère.

Pour avoir suffisamment de sensibilité dans les mesures, nous avons été obligés d'engager des mèches relativement importantes en masse. La réalisation pratique d'un allongement identique pour toutes les fibres de ces mèches est d'autant plus difficile que cet allongement est plus fort. C'est pourquoi nous n'avons pu opérer sûrement qu'un allongement de 4,3 et de 8,6 %. Au delà certaines fibres ont tendance à glisser et un serrage plus fort provoque la coupure de certaines fibres au niveau du serrage.

La précision de la reprise peut être estimée par le calcul de la limite supérieure de l'erreur relative :

$$\frac{\Delta r}{r} \leq \frac{\Delta M_{12}}{M_{12} - m_{12}} + \frac{\Delta m_{12}}{M_{12} - m_{12}} + \frac{\Delta M_o}{M_o - m_o} + \frac{\Delta m_o}{M_o - m_o} \quad (1)$$

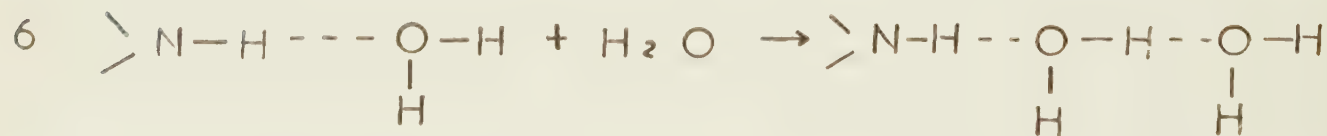
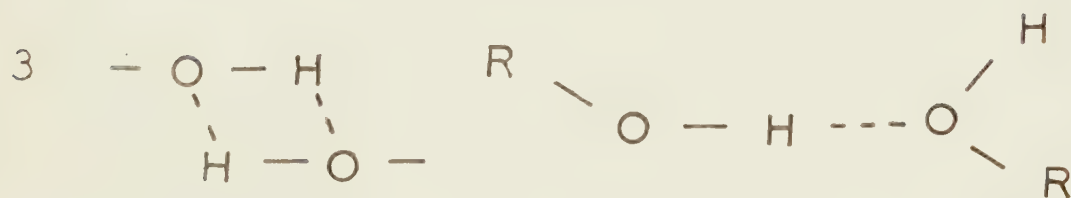
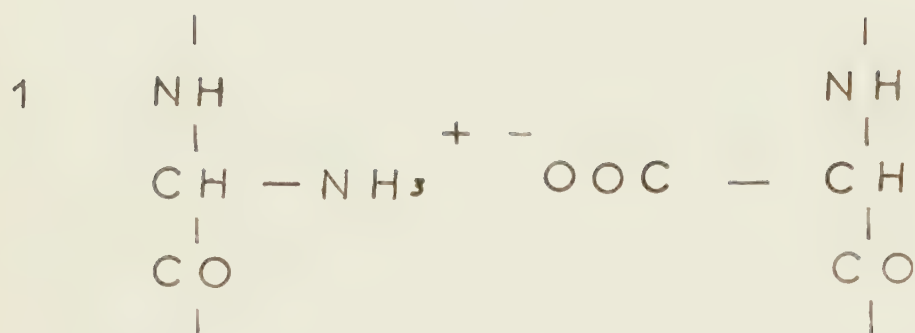
Avec le type de balance utilisée, les erreurs faites sur les mesures de masse sont de $\pm 0,1$ mg pour chaque pesée. Les dénominateurs de chaque fraction de l'équation (1) étant de l'ordre de 2,5 g nous avons :

$$\frac{\Delta r}{r} \leq \frac{4 \times 0,1 \times 10^{-3}}{2,5} = 0,016 \times 10^{-2}$$

4.2.2.2. Résultats

Des résultats obtenus, il ressort qu'un allongement maintenu de 8,6 % entraîne une augmentation de la reprise passant de 3,804 % à 3,897 % soit donc une augmentation de 0,093 % significative, l'erreur maximale étant 0,016 %, comme nous venons de la calculer. En d'autres termes, 8,6 % d'allongement provoquent $\frac{0,093 \times 100}{3,804}$ soit environ 2,5 % (en valeur relative) d'augmentation de reprise.

Pour les raisons indiquées en 4.2.2.1., il n'a pas été possible d'obtenir des mesures valables pour des allongements plus importants que 8,6 %, et de ce fait, nous n'avons pas été en mesure de mettre bien en évidence un minimum de sorption, compte tenu des erreurs. A priori nous ne



pouvons rien dire sur l'existence ou sur l'absence de minimum de sorption pour un allongement de 2 à 3 %.

On peut simplement affirmer que la sorption augmente quand l'allongement imposé croît, et par conséquent on peut en déduire que l'accessibilité croît quand l'allongement imposé augmente.

4.2.3. DISCUSSION DES RESULTATS CALORIMETRIQUES ET DE SORPTION

L'augmentation de sorption d'eau par allongement imposé à la laine pourrait correspondre à une fixation d'eau plus importante sur les mêmes sites, ou à la libération de nouveaux sites hydrophiles, ou encore à une accessibilité de sites hydrophiles initialement inaccessibles.

Thermodynamiquement la chaleur de mouillage mesurée pourrait-être le résultat de plusieurs phénomènes (voir tableau page 70).

- a) Libération endothermique des groupes hydrophiles par ouverture des liaisons correspondantes, liaisons salines du type 1 et liaisons hydrogène du type 2 et 3.
- b) Fixation exothermique de molécules d'eau sur les groupes hydrophiles (type 4 et 5).
- c) Fixation exothermique de molécules d'eau sur les molécules d'eau déjà fixées (type 6).

Toutefois, il semble correct d'admettre que si elle a lieu, la libération de nouveaux groupes hydrophiles par ouverture des liaisons du type (a) ait été faite pendant l'étirement, mais cette opération étant réalisée avant séchage et par conséquent avant mouillage au calorimètre, cet effet endothermique n'intervient plus lors de l'essai calorimétrique.

D'après SPEAKMAN (104) les chaleurs d'hydratation des groupes hydrophiles (b) $-\text{NH}_3^+$, $-\text{COO}^-$ et $-\text{OH}$ de la laine sont respectivement 16,8 kcal/mole, 7,4 kcal/mole et 5,7 kcal/mole.

En absence de données précises relatives à la chaleur de fixation d'eau sur l'eau (c), il est raisonnable de penser qu'elle doit être du même ordre de grandeur que la chaleur de fixation sur les groupes -OH (énergie de liaisons hydrogène).

De l'augmentation de sorption et des mesures calorimétriques, nous pouvons calculer l'énergie de fixation d'eau sur la laine sans tension et sous la tension provoquant 8,6 % d'allongement.

Ainsi, de la chaleur de mouillage de l'eau liée par gramme de laine $Q_T - Q_{12\%} = 0,025 \text{ } \ell + 11,59$, il vient que 0,038 g d'eau (sorption à 12 % d'HR, all. 0 %) par gramme de laine, correspond à $\frac{11,59 \times 18}{0,038} = 5,5 \text{ kcal/mol}$

d'eau fixée et que l'augmentation de fixation de 0,93 mg d'eau/g de laine par étirement à 8,6 % correspond à $0,025 \times 8,6$ soit 0,21 calorie supplémentaire, ce qui conduit à 4 kcal/mole d'eau fixée supplémentamment du fait de l'allongement (de 8,6 %).

Bien que ces calculs ne donnent qu'une estimation de la chaleur de mouillage, compte tenu des erreurs possibles, on peut néanmoins admettre que cette deuxième valeur (de chaleur de mouillage) est du même ordre de grandeur que la première et correspond sensiblement à celle d'une liaison hydrogène.

En d'autres termes, il semble moins probable que des groupes $-\text{NH}_3^+$, voire $-\text{COO}^-$ participent massivement à cette fixation supplémentaire d'eau, mais plutôt qu'il s'agit de fixation d'eau sur les sites hydrophiles formant des liaisons hydrogène tels que -NH, -CO, -OH.

Par ailleurs, le bilan thermique de la réaction de mouillage de la laine par l'eau sera d'autant plus grand que les groupes hydrophiles seront plus nombreux, ce qui revient en fait à rattacher l'augmentation de chaleur de mouillage à une augmentation d'accessibilité de l'eau sur la laine. Considérés sous cet angle, il est à remarquer que nos résultats corroborent ceux obtenus par BENDIT, FEUGHELMAN, FRASER, MAC RAE qui avaient étudié par spectrographie infra-rouge polarisée la réaction

d'échange hydrogène-deutérium sur fibres de laine en montrant que l'accessibilité de la laine à l'eau augmente lorsqu'on étire cette laine.

Ce résultat est assez étonnant, puisqu'à première vue on pourrait supposer que l'étiement provoque une augmentation générale de l'orientation et de l'organisation et par suite une diminution des domaines amorphes plus accessibles.

En tenant compte de nos résultats calorimétriques et de sorption, on peut supposer que la libération des groupes hydrophiles s'effectue

- soit dans la matière amorphe,

- soit à la frontière des domaines organisés et amorphes, c'est-à-dire à la surface des cristallites.

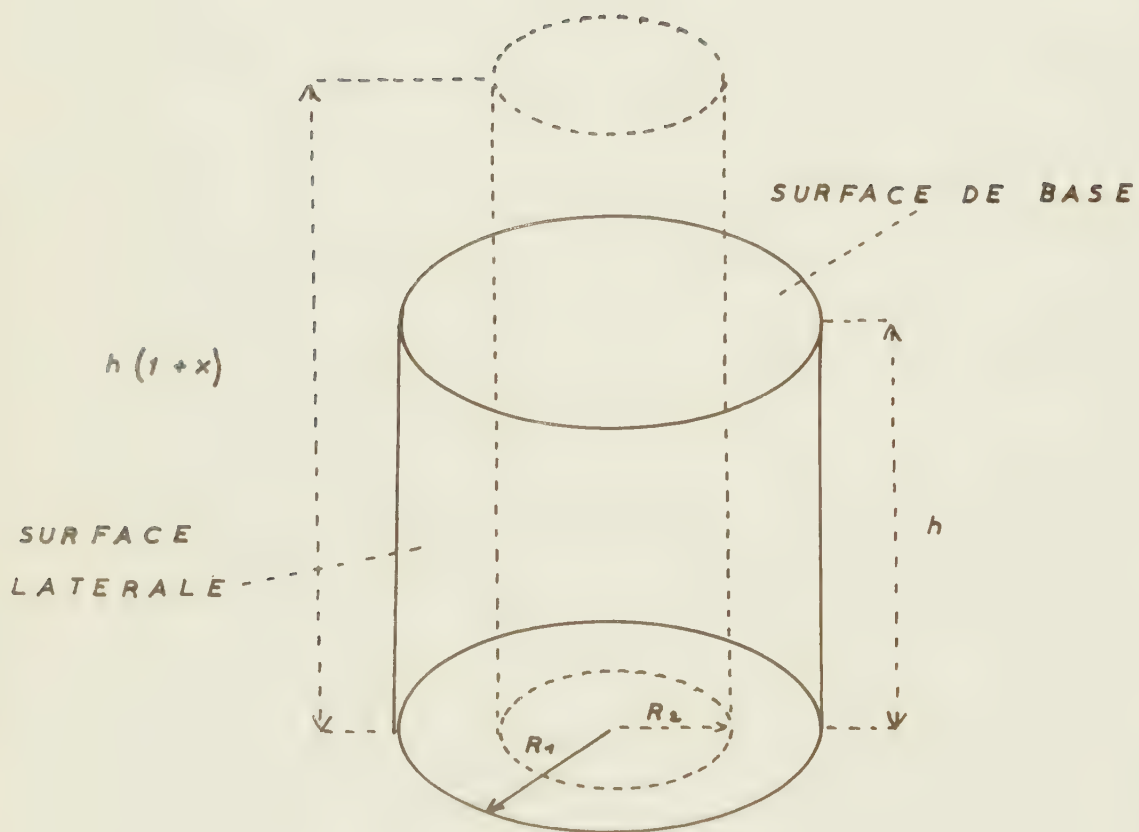
Pour l'examen de cette dernière hypothèse, nous avons admis qu'il pouvait y avoir une variation de la surface par déformation des cristallites et nous avons cherché la géométrie de ces cristallites qui répondrait à nos résultats calorimétriques si l'augmentation d'accessibilité à l'eau était due uniquement à l'augmentation de la surface des cristallites.

Etudions la variation de la surface par déformation d'un cristallite cylindrique à volume constant, (bien que le rapport de POISSON ne soit pas rigoureusement égal à 0,5) par allongement des fibres de x % (voir schéma page 74), il y a accroissement de la surface latérale et diminution des surfaces de base aux extrémités des cristallites ;

Soit : V_1 le volume de la phase cristalline non étirée assimilée à un cylindre de hauteur h et de rayon R_1

V_2 le volume de la phase cristalline étirée , cylindre allongé et rétréci de hauteur $h(1 + x)$ et de rayon R_2

on a $V_1 = \pi R_1^2 h$ et $V_2 = \pi R_2^2 h(1 + x)$



En admettant la constance des volumes $V_1 = V_2$, il vient

$$\pi R_1^2 h = \pi R_2^2 h(1 + x)$$

d'où
$$R_2 = \frac{R_1}{\sqrt{1 + x}}$$

La surface initiale S_1 est $2\pi R_1 h + 2\pi R_1^2$

La surface finale S_2 est $2\pi R_2 h(1 + x) + 2\pi R_2^2$

L'augmentation de surface est

$$S_2 - S_1 = \Delta S = 2\pi R_1 h(\sqrt{1 + x} - 1) + 2\pi R_1^2 \left(\frac{1}{1 + x} - 1 \right)$$

$$\frac{\Delta S}{S_1} = \frac{h(\sqrt{1 + x} - 1)}{h + R_1} - \frac{x}{1 + x} \times \frac{R_1}{h + R_1}$$

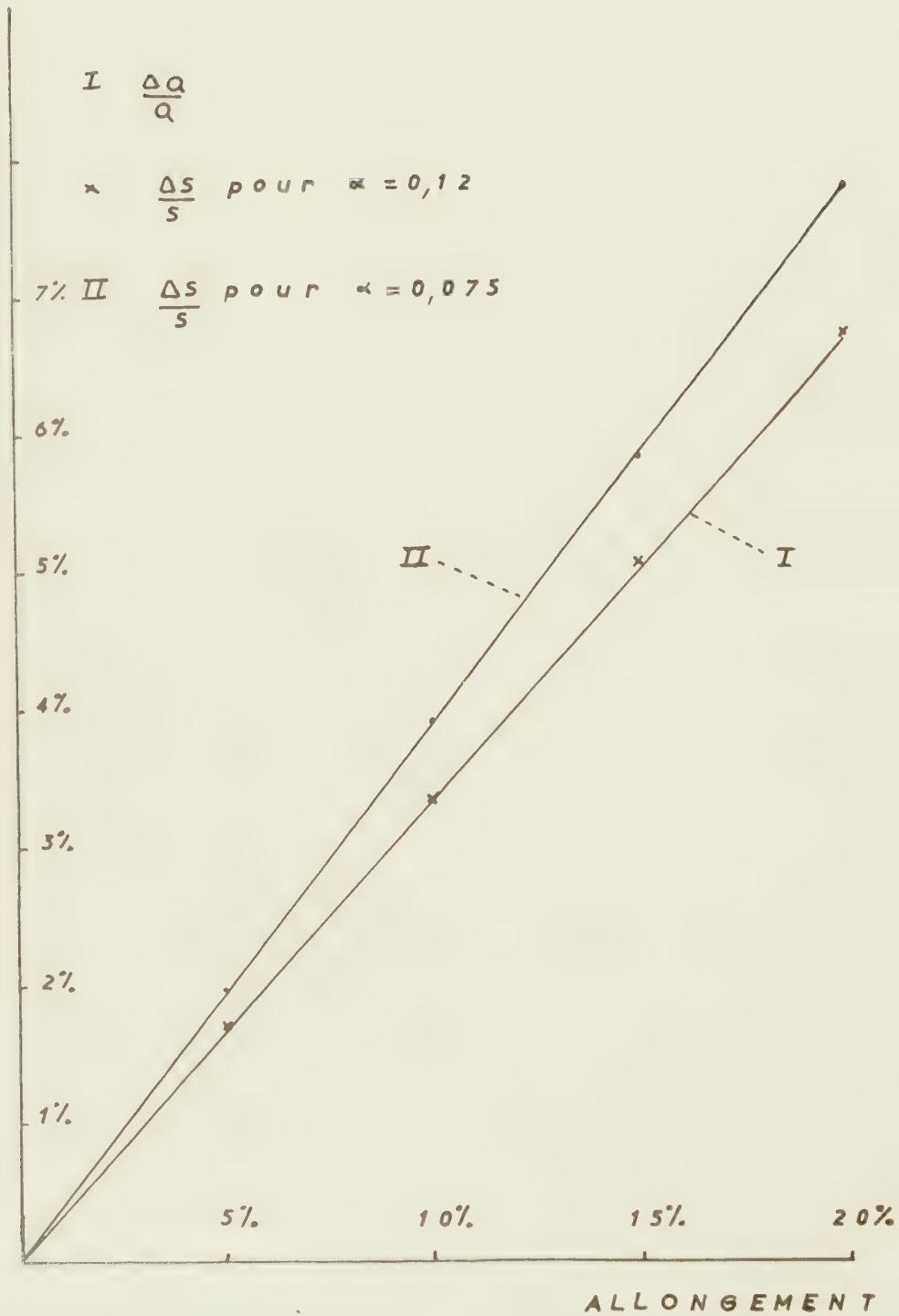
en posant $R_1 = \alpha h$

$$\frac{\Delta S}{S_1} = \frac{1}{1 + \alpha} \left[(\sqrt{1 + x} - 1) - \frac{x\alpha}{1 + x} \right]$$

La variation de surface dépend donc des valeurs x et α .

Si l'augmentation de chaleur de mouillage était due à l'accroissement de la surface des cristallites pouvant entraîner l'augmentation du nombre de groupes hydrophiles accessibles, les variations relatives et de l'augmentation de chaleur de mouillage et de la surface, devraient être semblables en fonction de l'allongement.

Nous avons représenté sur le graphique page 76 la variation relative de la chaleur de mouillage en fonction de l'allongement (droite I) et nous avons calculé α tel que les valeurs de $\frac{\Delta S}{S_1}$ en fonction de l'allongement, soient très près de la droite I.



Les valeurs calculées pour $\alpha = 0,12$ sont marquées sur le graphique par des croix. Pour que cette hypothèse soit valable, il faudrait donc que les cristallites aient un rayon qui soit égal à 0,12 fois la hauteur.

Cette géométrie est à rapprocher des résultats de FRASER qui, en étudiant la structure longitudinale de la laine, a trouvé une réflexion de $66 \text{ \AA}$ et a suggéré qu'il pouvait y avoir discontinuité de la matière (voir modèle de SKERTCHLY page 7), ce qui correspondrait à des zones cristallisées dont le rayon serait 0,075 fois la hauteur ($\frac{5 \text{ \AA}}{66 \text{ \AA}} = 0,075$).

Les valeurs $\frac{\Delta S}{S_1}$ calculées pour $\alpha = 0,075$ ont été représentées sur le graphique (courbe II).

Compte tenu des erreurs expérimentales faites sur les valeurs calorimétriques représentées sur le graphique, les courbes I et II sont à peine significativement différentes.

Bien que cette première hypothèse ne puisse être à priori rejetée au vu de ces résultats, on peut supposer également que l'étirement provoque une dislocation de la structure cristalline, ce qui se traduirait par la libération de groupes hydrophiles. Tout se passerait alors comme si l'on avait affaire à une transformation des domaines cristallins en domaines amorphes.

Pour savoir laquelle de ces deux hypothèses est la plus plausible, nous avons effectué une étude aux rayons X, afin d'essayer d'approcher les structures cristallines et de voir quelle modification de structure l'allongement entraîne éventuellement.

4.2.4. ETUDE AUX RAYONS X

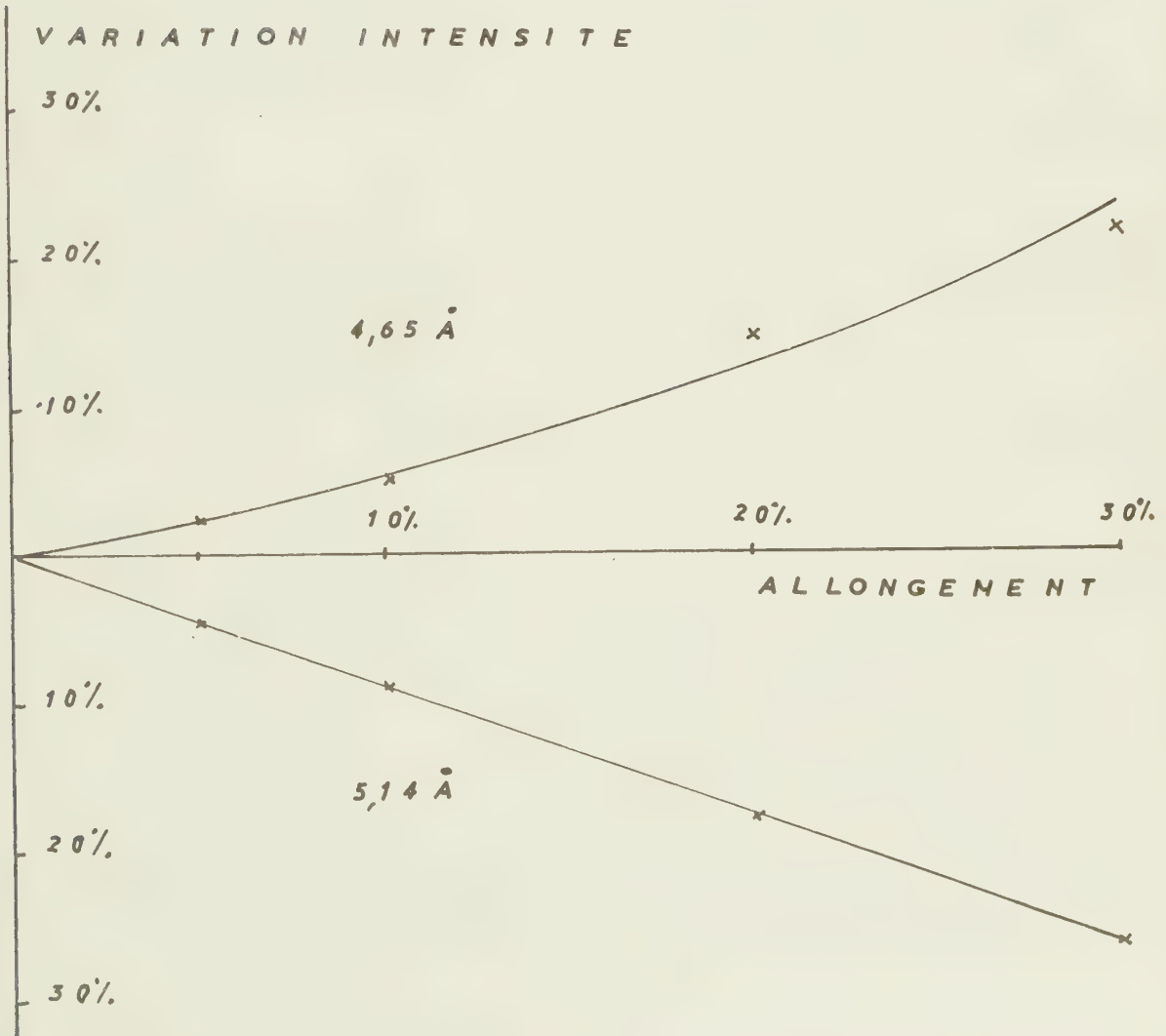
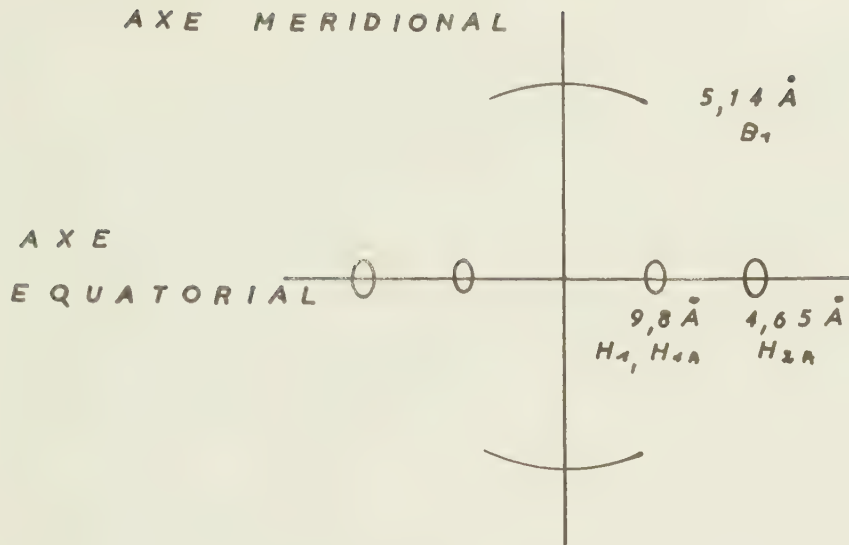
4.2.4.1. Méthode

De nombreuses études de diagrammes de diffraction de rayons X aux grands angles (distances réticulaires d inférieures à 20 Å) de fibres de laine déformées mécaniquement ou traitées par des réactifs ont été faites à l'origine, en particulier par ASTBURY et ses élèves. Récemment E.G. BENDIT (16) a publié les résultats de son étude des variations d'intensité des halos et des bandes de diffraction dans le cas de la laine avant et après extension, toutefois sans préciser les conditions expérimentales de l'allongement donné notamment en ce qui concerne les vitesses d'extension. Il en a déduit que durant l'allongement il se crée un "léger désordre". On peut supposer que les conditions de travail de BENDIT étaient telles que les modifications trop rapides de structure conduisent à des états de non équilibre et par conséquent à des structures de nature mal définie plus ou moins stables éventuellement.

Aussi, en opérant très lentement pour allonger les fibres, on pouvait espérer qu'on obtienne des structures de quasi équilibres progressivement atteints. C'est pourquoi nous avons donné une extension de 1,6 % par heure et avons étudié les textures de fibres à l'aide d'un Goniomètre Texture Philips P.W. 1048 en utilisant la radiation $K\alpha$ du Co sous 40 kV - 20 mA correspondant aux distances réticulaires à étudier.

La technique photographique nécessitant des expositions de l'ordre de 18 heures n'a pas été employée, car E.G. BENDIT a montré que l'irradiation X affaiblit les fibres.

Pour l'obtention d'une réponse quantitative et relativement rapide, nous avons appliqué en diffractométrie la méthode par transmission décrite en 6.4.1. et nous avons été amenés à concevoir une cellule spéciale décrite en 6.4.2. permettant de faire des allongements au mouillé à faible vitesse d'allongement dans les mêmes conditions que dans les études de microcalorimétrie et de sorption.



4.2.4.2 Résultats

La figure de diffraction de la laine est caractérisée dans le cas de fibres sans extension par un halo H_1 en position équatoriale correspondant à la distance réticulaire de $9,8 \text{ \AA}$ et une bande B_1 en position méridionale correspondant à la distance réticulaire de $5,14 \text{ \AA}$. Selon KASSENBECK (10) la réflexion équatoriale de $9,8 \text{ \AA}$ est engendrée par la distance séparant les chaînes individuelles α qui agiraient comme des centres diffractant et la réflexion méridionale de $5,14 \text{ \AA}$ correspond à la projection du pas de l'hélice α .

Dans le cas de fibres sous extension la figure de diffraction est caractérisée par deux halos H_{1A} et H_{2A} en position équatoriale correspondant aux distances réticulaires de $9,8 \text{ \AA}$ et $4,65 \text{ \AA}$. La réflexion de $4,65 \text{ \AA}$ est engendrée par la distance séparant les chaînes individuelles β comme l'admet la plupart des auteurs.

Etant donné que l'intensité de la réflexion de $9,8 \text{ \AA}$ ne disparaît pas entièrement lorsque les fibres sont totalement allongées, les interprétations sur cette réflexion sont délicates. Par conséquent, pour suivre l'évolution des domaines α et β au cours de l'étirement de la laine, il suffit de suivre celle des intensités pour $5,14 \text{ \AA}$ de réflexion méridionale (α) et pour $4,65 \text{ \AA}$ de réflexion équatoriale (β).

Nous avons donc effectué des mesures d'intensités sur des échantillons de laine étirée à 5, 10, 20 et 30 % selon la technique décrite en 6.4.1. Et effectivement, au cours de l'allongement des fibres on observe une variation d'intensité de diffraction des deux halos en position équatoriale et de la bande en position équatoriale.

On remarque comme BENDIT que malgré la vitesse faible d'allongement appliqué pour la déformation de la laine, l'augmentation d'intensité de diffraction de la réflexion de $4,65 \text{ \AA}$ est plus faible que la diminution d'intensité de la réflexion de $5,14 \text{ \AA}$. (graphique page 79).

5. DISCUSSION GENERALE. CONCLUSIONS

D'après ce qui précède l'augmentation de l'accessibilité serait due à la formation de domaines β aux dépens des domaines fortement organisés α . Par conséquent, puisque les caractéristiques röntgenographiques de ces derniers ne changent que pas à pas, il semble exclu que l'augmentation de sorption par allongement de la laine, soit due à une simple déformation globale des parties α , avec augmentation de surface. Par contre, il apparaît que les parties α se modifient progressivement en parties β plus accessibles.

Si d'après le modèle de SKERTCHLY la chaîne polypeptidique se présente sous forme d'hélices α séparées par des domaines β , on peut supposer que l'hélice α soit relativement stable par ses liaisons H et ses liaisons de Van der Waals, mais que sous la sollicitation de tension elle se déforme principalement au niveau de la charnière entre hélice et forme β (voir figure page 82).

On peut faire l'analogie avec la structure de la soie selon laquelle les chaînes de fibroïne sont formées de domaines cristallins (dont le motif structural correspond seulement au glycocolle, à la sérine et à l'alanine) et de domaines amorphes constitués des autres amino-acides ayant des chaînes latérales plus encombrantes empêchant la régularité d'arrangement des chaînes polypeptidiques.

Dans la laine, la présence de groupes latéraux encombrants des amino-acides de la chaîne α (tyrosine, tryptophane etc...) pourrait constituer soit l'amorce de points faibles dans l'hélice, soit la frontière des domaines $\alpha - \beta$ pour lesquelles les sollicitations de traction provoqueraient les ruptures initiales privilégiées des liaisons secondaires.

Ainsi, la transformation de l'hélice α (5,14 Å) en domaine β (4,65 Å) se ferait d'une façon monotone.

AU REPOS

EN EXTENSION



CHARNIERE
ENTRE HELICE
ET FORME β



HELICE

FORME β

Ceci vient en confirmation des résultats de WOOD F. et KING G. (107) qui ont suivi la contribution des liaisons "hydrogène" intrachâînes dans les propriétés élastiques de la laine au moyen de la spectrographie infrarouge appliquée à la fréquence de la liaison -NH---O- . En effet, ces auteurs n'ont pu remarquer aucun changement de fréquence durant la transformation α en β : ils en déduisent que durant cette transformation, les liaisons "hydrogène" sont cassées une par une, les autres restant parfaitement intactes.

On conçoit alors que la déformation de l'hélice α se fasse progressivement aux charnières $\alpha - \beta$ et aux points faibles.

Comme les mesures calorimétriques ont montré que la chaleur de mouillage correspondant à l'augmentation de la fixation de l'eau résulte d'une énergie de l'ordre de celle de la liaison "hydrogène", on peut admettre que les liaisons "hydrogène" de l'hélice α rompues par ouverture en structure β sont essentiellement à l'origine des nouveaux sites de fixation d'eau, ce qui explique aussi les résultats d'échange hydrogène-deutérium de BENDIT et collaborateurs (77).

En première approximation, il s'en suit que la chaleur de mouillage des parties non accessibles rendues accessibles par étirement soit du même ordre de grandeur que celle des parties initialement accessibles, et comme par ailleurs, l'augmentation des parties accessibles semble pratiquement proportionnelle à l'allongement imposé d'après les essais de sorption, on peut en déduire une estimation de la fraction initialement accessible : A_c . En effet, la chaleur spécifique de mouillage rapportée à l'unité de masse de la partie accessible peut se déduire de la chaleur totale de mouillage Q_{To} de la laine initiale (à 0 % d'allongement imposé) et complètement séchée :

$$\frac{Q_{To}}{A_c} = q_{ac}$$

L'augmentation de la chaleur de mouillage $(Q_{Tl} - Q_{To})$ d'une laine étirée d'allongement donné $\frac{l}{100}$ sera proportionnelle à l'augmentation de domaine accessible, elle-même proportionnelle à l'allongement l imposé,

en d'autres termes $\Delta Q_T = q_{ac} \times (1-Ac) \times \frac{\ell}{100}$.

D'après la droite calculée $Q_T = f(\ell)$, soit $Q_T = 23,85 + 0,11 \ell$
 $Q_{To} = 23,85$ et si l'on prend par exemple $\ell = 20 \%$, la valeur pour laquelle l'ordonnée déterminée expérimentalement se trouve exactement sur la droite calculée (voir graphique page 64), on aura :

$$\Delta Q_T = 26,05 - 23,85 = \frac{23,85}{Ac} (1 - Ac) 0,20$$

D'où on tire $Ac = 68 \%$, valeur qui se situe dans les limites indiquées par JORDAN et SPEAKMAN (105) selon lesquels la fraction accessible peut être estimée de 64 à 75 % pour des laines d'origines diverses.

On peut, à juste titre, reprocher à ce calcul d'avoir pris comme chaleur totale de mouillage de la laine non étirée, la valeur calculée d'après la droite de régression et non d'après la valeur expérimentale de Q_{To} . Nous avons été amenés à ce faire à cause du minimum, significatif, observé au cours de l'étude de la chaleur de mouillage, dont nous allons essayer d'expliquer l'origine.

D'après les déterminations aux rayons X, la variation des domaines α en fonction de l'allongement imposé est continue, sans minimum décelable, comme l'avait aussi montré BENDIT, par conséquent dès qu'une contrainte est appliquée, les domaines α se démontent localement en domaines β , ce qui exclut l'hypothèse selon laquelle le minimum serait dû au fait que les contraintes premières soient insuffisantes pour rompre les liaisons H des zones α , et que celles-ci ne seraient rompues qu'à partir d'une tension correspondant à 2 - 3 % d'allongement.

Mais le minimum de chaleur de mouillage pourrait-être mis en rapport avec ce qui se passe dans la phase matricielle (phase δ) de la laine, représentant les deux tiers de la masse et qui échappe à l'investigation directe.

Ainsi, on peut admettre que dans cette phase les domaines dits

paracristallins, d'ordre latéral faible, mais qui correspondent à des chaînes polypeptidiques orientées plus ou moins grossièrement, se resserrent du fait de la contrainte de traction, et que des sites à l'origine de chaleurs de mouillage élevées se trouvent ainsi rapprochés pour former des liaisons interchaînes ; de ce type seraient par exemple de véritables pontages salins $\text{-COO}^- \dots \text{H}_3\text{N}^+$ - qui ne seraient plus accessibles à l'eau.

En d'autres termes, cette diminution de quelques sites sorbants serait accompagnée de la création de sites sorbants nouveaux au niveau de la transformation $\alpha - \beta$.

Ainsi, la chaleur de mouillage totale serait relativement rapidement réduite par disparition de ces sites matriciels, et non compensée par l'apparition de sites développant une chaleur de mouillage plus faible, et cela jusqu'à ce que tous ces sites matriciels disponibles pour ce faire soient engagés dans ces liaisons interchaînes, ce qui correspondrait à environ un étirement de 2 à 4 %.

Si la formation de nouveaux sites par transformation $\alpha - \beta$, est égale à la disparition de ces sites matriciels, la sorption ne devrait pas varier jusqu'à 2 - 4 % d'allongement, et la chaleur de mouillage totale diminuerait d'abord en fonction des différences d'énergie de liaison, pour augmenter de nouveau régulièrement après 2 - 4 % d'allongement

Etant donné les difficultés techniques de mettre significativement en évidence des différences de sorption de laines maintenues à divers, mais faibles taux d'allongement, il n'est pas possible de vérifier si entre 0 et 4 % d'allongement imposé, la formation de nouveaux sites est supérieure, égale ou inférieure numériquement à la disparition des sites matriciels.

En conclusion, il ressort de ce travail, que l'effet des tensions mécaniques appliquées durant les opérations industrielles de mouillage et de séchage se manifeste tant dans les caractéristiques de longueur et par suite de finesse de la laine, que dans les propriétés en liaison avec la structure intime. Il est à souligner que des tensions même relativement faibles, entraînent des déformations et des changements de structure non monotones et que par conséquent il est indispensable de veiller à maintenir constante et uniforme pour toutes les fibres, les tensions appliquées pendant les diverses opérations industrielles. Un écart à cette règle peut conduire à des défauts d'irrégularités dimensionnelles et de propriétés physicochimiques.

On peut s'attendre en fonction des allongements imposés pendant le mouillage et le séchage, en parallèle à l'évolution de la chaleur de mouillage, à une évolution similaire des propriétés tinctoriales par exemple, ce qui expliquerait peut-être l'origine de quelques défauts de teinture.

Au cours de ce travail sont apparues des difficultés expérimentales, comme par exemple particulièrement les mesures très précises de sorption sous allongement fixé, qui mériteraient la mise au point de techniques plus évoluées que celles que nous avons pu utiliser, pour obtenir une gamme plus complète de résultats exploitables. Dans certains cas, le temps forcément limité pendant lequel des appareils ont été mis à notre disposition, nous a contraints de réduire le nombre des essais nécessitant des mises en oeuvre de longue durée. Enfin, le domaine de la rhéologie des fibres de kératine est si vaste, qu'il n'a pas été possible d'en explorer tous les aspects, tant des points de vue mécaniques (modules etc...) que du point de vue phénoménologique de la laine (supercontraction etc...).

Toutefois, nous pensons avoir mis l'accent sur ce point extrêmement important et délicat pour la pratique de la régulation de la tension mécanique durant les opérations de mouillage et de séchage.

Nous avons montré concernant le séchage de filés que :

- pour le filé avec un coefficient de torsion aux alentours de 90 à 100, le filé est le moins sensible aux variations éventuelles des conditions de séchage, quels que soient le titre et l'origine des filés,
- la tension appliquée pendant le séchage doit être faible ; des variations de tension, dès que l'on dépasse 0,24 g/tex entraînent des variations de caractéristiques mécaniques,
- des variations d'humidité relative durant le séchage entraîneront des variations de caractéristiques d'autant plus importantes que l'humidité relative est plus faible. Pour les filés normaux de coefficient de torsion inférieur à 150, des variations d'humidité relative entre 50 et 100 % n'entraînent guère de variations de caractéristiques,
- par contre, la température, en soi, n'a guère d'influence dans le domaine compris entre 40°C et 100°C.

Un mode de séchage n'est donc pas seulement une question de bilan thermique, mais il détermine également les structures et propriétés finales de la matière textile séchée.

6. DESCRIPTION DES APPAREILS ET DES TECHNIQUES

6.1. ETUDE DU COMPORTEMENT AU SECHAGE

L'ensemble des appareils est constitué de trois éléments principaux (voir schéma page 89):

- un système donnant de l'air à humidité relative, température et débit donnés,
- un réacteur pour le mouillage et séchage dans des conditions données et son dispositif permettant de maintenir les éprouvettes sous une tension fixée,
- un auto-suiveur de spot vertical afin de suivre les variations de longueur des éprouvettes.

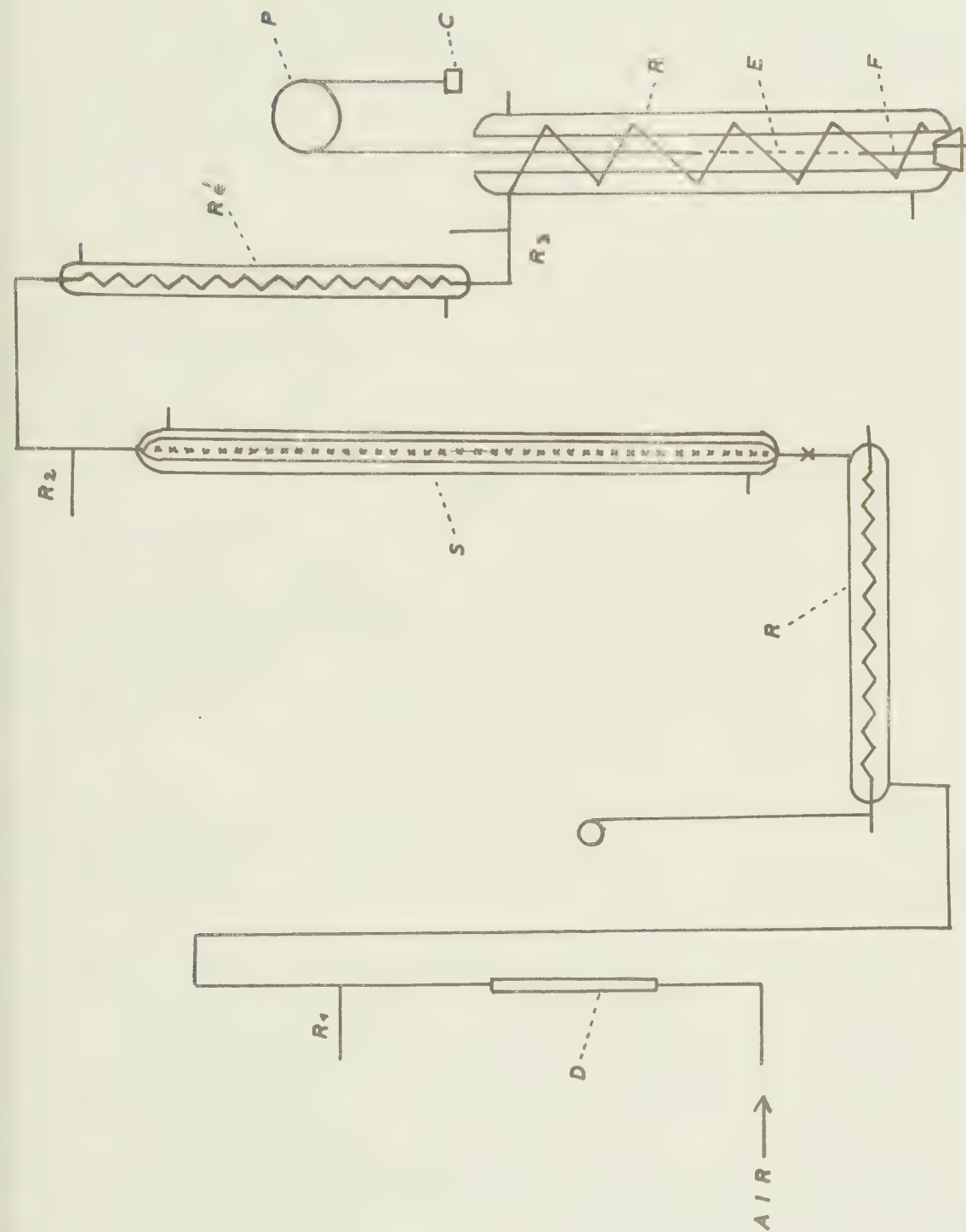
En outre, pour suivre les mesures de résistances électriques effectuées pour suivre l'évolution de la siccité, nous avons fait un montage supplémentaire.

6.1.1 APPAREIL DONNANT DE L'AIR A HUMIDITE RELATIVE, TEMPERATURE ET DEBIT DONNES

L'état hygrométrique ω représente le rapport de la tension de vapeur d'eau p contenue dans un certain volume d'air et celle P correspondant à la saturation de ce même volume d'air, soit $\omega = \frac{p}{P}$.

Le principe de l'appareil consiste donc à envoyer de l'air dans un saturateur thermostaté à une température θ_s . L'air saturé d'eau sortant de ce saturateur est réchauffé à une température θ_E supérieure à θ_s .

L'état de saturation après réchauffage à la température θ_E peut être choisi en fonction des températures θ_s et θ_E .



L'air venant d'un compresseur est filtré, détendu à l'aide d'un détendeur mécanique. Le débit est mesuré à l'aide d'un débitmètre à flotteur. L'air entre alors dans un appareil de verre constitué :

- a) d'un régulateur R de niveau d'eau dans le saturateur,
- b) d'un saturateur S,
- c) d'un réchauffeur R_e.

Le régulateur R est parcouru par un serpentin de verre servant à réchauffer, à maintenir à température donnée, l'eau contenue dans le régulateur. En élevant ou en abaissant la hauteur du régulateur il est possible de régler le niveau d'eau dans le saturateur. L'eau contenue dans le régulateur représente donc un volant à la consommation d'eau pendant la durée d'une expérience.

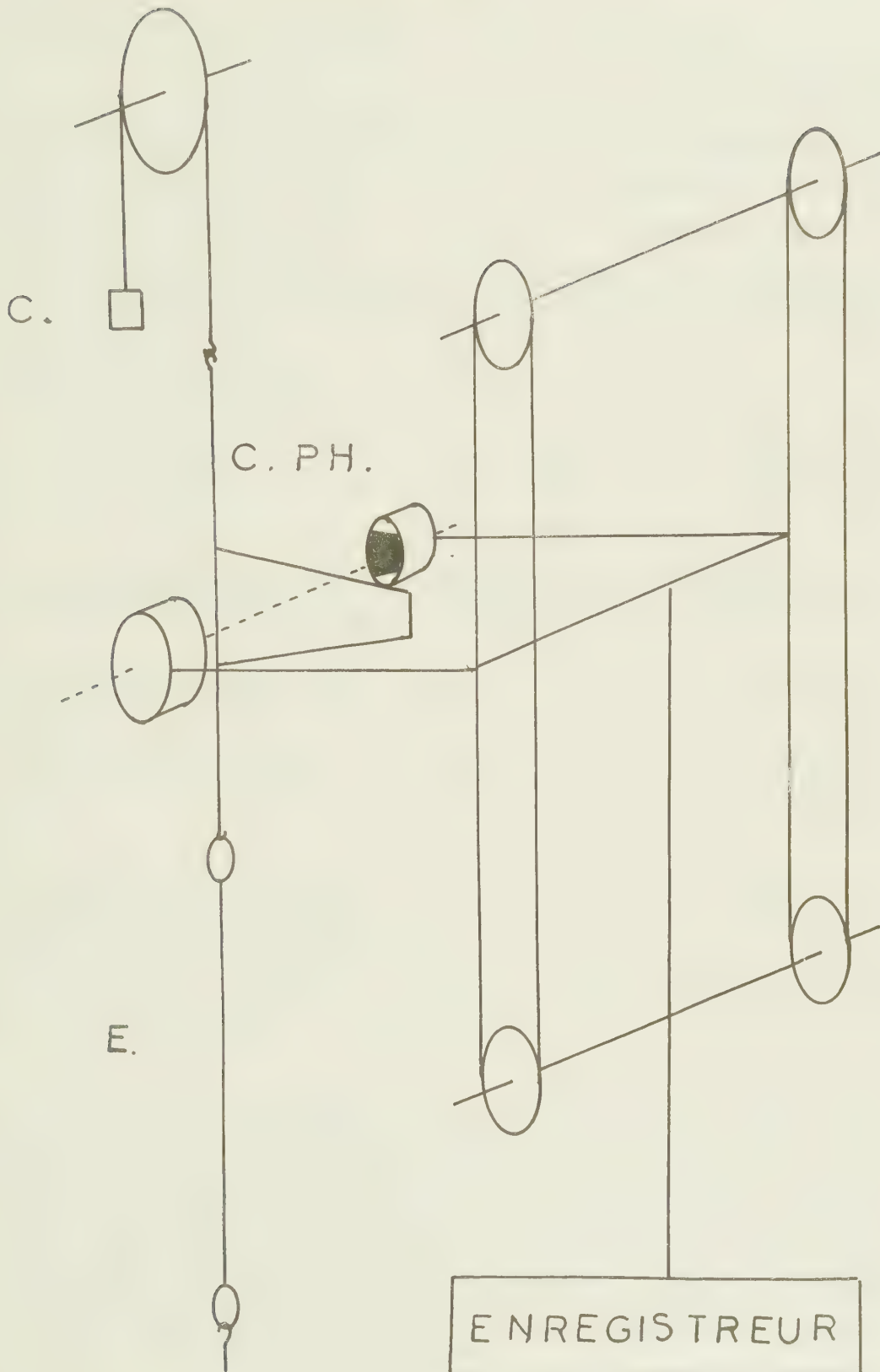
Le saturateur est constitué d'une colonne de verre de 1 m de hauteur, à double paroi, avec circulation d'eau pour maintenir l'ensemble à la température θ_s , et remplie d'anneaux Raschig permettant de meilleurs échanges eau liquide et atmosphère pour arriver rapidement à la saturation en vapeur d'eau.

Le réchauffeur est une colonne de verre parcourue par un serpentin pour amener à θ_E l'air saturé à θ_s . ($\theta_E > \theta_s$ pour éviter les condensations parasites).

Trois robinets R₁, R₂, R₃ sont placés le long du parcours afin de pouvoir court-circuiter l'arrivée d'air en cours de manipulation.

Un compteur à gaz mesure les volumes d'air engagés, pour le contrôle des débits.

Les températures à la sortie du saturateur et du réchauffeur sont mesurées à l'aide d'une thermistance.



6.1.2. REACTEUR

Le réacteur R est une colonne de verre à double paroi dans laquelle se trouve un serpentín parcouru par l'air ainsi thermostaté à la même température que le réacteur. Cet air sort dans le bas du réacteur et circule sur l'éprouvette F qui est maintenue en place au centre du réacteur à l'aide d'un ensemble (fixation F, poulie P, charge C). L'air sort à l'air libre.

Dans le bas du réacteur un bouchon traversé par un tube de verre avec robinet permet de retenir l'eau pour le mouillage des fibres. L'évacuation de l'eau ayant servi à mouiller les fibres est faite par gravité ou à l'aide d'une trompe à eau.

6.1.3. APPAREIL SERVANT A SUIVRE LES VARIATIONS DE LONGUEUR D'EPROUVETTES (AUTOSUIVEUR DE SPOT VERTICAL SEFRAM)

Le dispositif d'autosuiueur a été conçu par le constructeur pour permettre l'enregistrement continu de variations de poids à l'aide d'une thermobalance du type Mac Bain par mesure des variations d'allongement d'une spirale de quartz.

Dans notre étude, pour mesurer et enregistrer les variations de longueur d'éprouvettes de laine soumises à des conditions données, nous avons utilisé ce dispositif pour la poursuite photoélectrique d'un index solidaire de variations de longueur (voir schéma page 91).

L'autosuiueur comporte :

- un ensemble suiveur constitué essentiellement d'un chariot portant une source de lumière et deux cellules photoélectriques. Le déplacement de l'index, jouant le rôle d'écran, modifie le flux lumineux reçu par chacune des cellules. La variation de courant résultant de la modification d'éclairement est transmise à un amplificateur alimentant un servomoteur. Celui-ci entraîne le système suiveur dont la position d'équilibre correspond à un éclairement identique des deux cellules.

- Un dispositif de transmission des mesures à l'enregistreur.

Les déplacements du chariot sont traduits en variation de résistance grâce à un potentiomètre linéaire accouplé à l'arbre moteur. Ce potentiomètre est à rotation continue et effectue un tour complet pour 4,5 mm de déplacement du chariot.

Par le biais d'une alimentation stabilisée incorporée, les variations de résistance sont linéairement transformées en variations de tension ou de courant directement assimilables par un enregistreur.

Ce suiveur de spot a donc été branché sur un enregistreur Sefram type CRSO. Le système : suiveur de spot - enregistreur, permet la mesure d'un déplacement minimal détectable de 1/100 mm.

6.1.4. MESURES DE RESISTANCES

Les mesures de résistances ont été faites à l'aide de l'Iso-R-mètre Lemouzy.

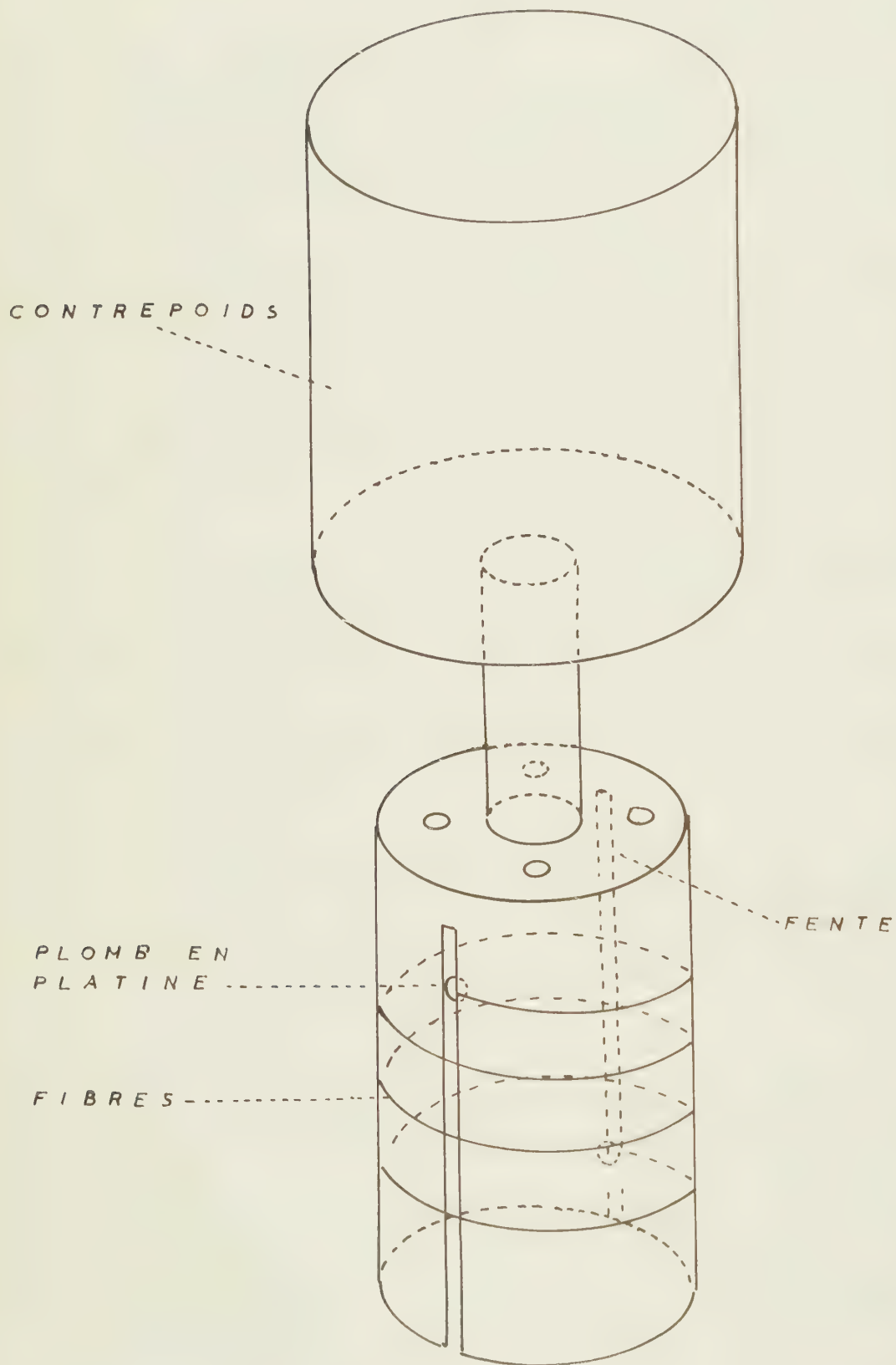
Cette étude a nécessité des conditions spéciales d'isolement par blindage.

Le réacteur dans lequel se trouve l'éprouvette a été entouré d'un grillage formant cage de Faraday.

L'extrémité inférieure des éprouvettes maintenue fixée a été reliée à la cage de Faraday.

L'extrémité supérieure des éprouvettes est reliée d'une part à la poulie pour permettre une étude sous tension et d'autre part à un fil blindé qui entre sur le mégohmètre.

La cage de Faraday, le mégohmètre et le blindage du fil blindé sont reliés à la terre.



6.2. ETUDE DES CHALEURS DE MOUILLAGE

6.2.1. REALISATION D'UN APPAREIL PERMETTANT DES ALLONGEMENTS A FAIBLE VITESSE D'ALLONGEMENT

Nous avons transformé une micro-machine Chevenard en adaptant un moteur nous permettant d'obtenir une vitesse d'allongement de 1,2 mm/heure, soit une vitesse d'extension vraie de 1,6 % par heure en utilisant des éprouvettes de 75 mm de longueur.

Cet appareil a permis d'allonger :

- des mèches de fibres pincées dans un plomb à chaque extrémité (voir 6.2.1.1.) ,
- des mèches de fibres montées sur des cellules pour une étude calorimétrique (voir 6.2.1.2.) ,
- des mèches plates de fibres montées sur une cellule pour une étude aux rayons X.

6.2.1.1. Mode opératoire pour allonger une mèche de fibres d'un allongement donné

Chaque fibre de la mèche est plombée à chacune des extrémités par un plomb de 0,37 g pour pouvoir manipuler ces fibres et en même temps par la prétension donnée d'annuler la frisure.

Toutes les fibres ainsi plombées sont rassemblées parallèlement les unes aux autres et plombées de façon à former une mèche de 75 mm de longueur.

Les plombs de cette mèche sont serrés entre les étaux des deux mordaches de la micro-machine Chevenard transformée (schéma 1, page 96). La première mordache est fixée, l'autre est fixée à l'extrémité d'un coulisseau fileté, astreint par des glissières à une translation axiale parfaitement rectiligne.

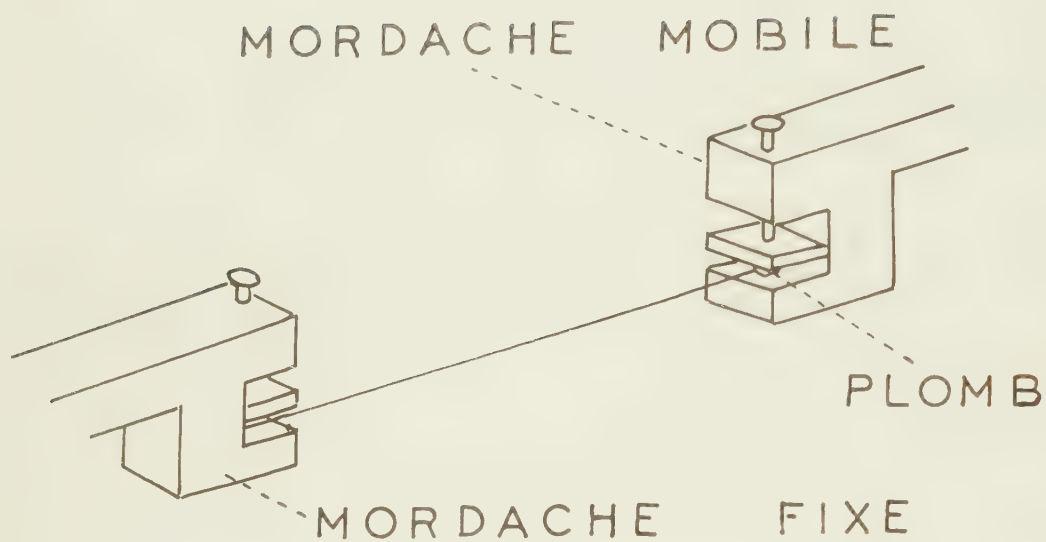


FIG 1

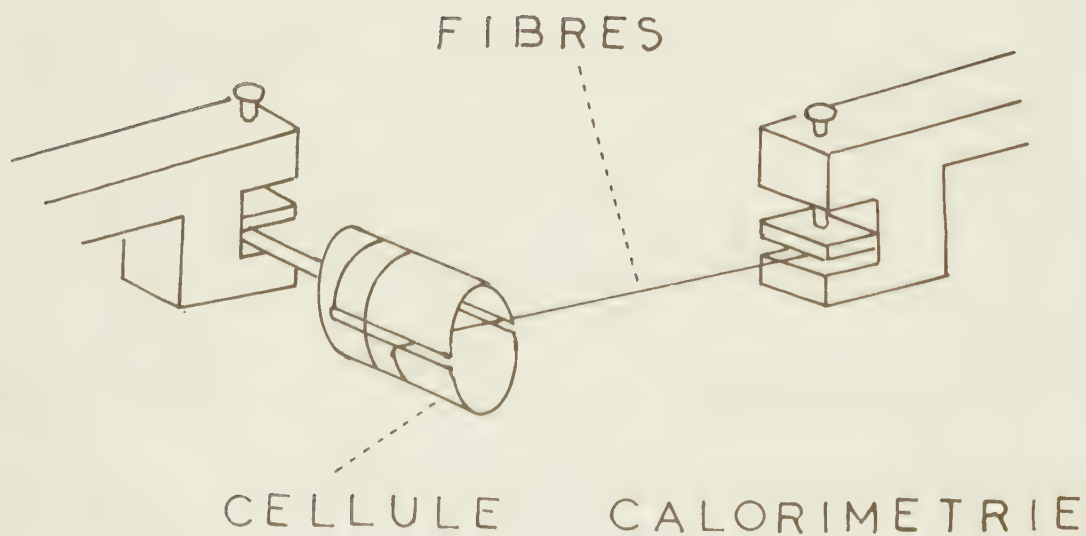


FIG 2

Les mordaches sont alors écartées manuellement jusqu'à défrisage des fibres qui sont observées à l'aide d'une loupe compte-fils.

Une petite cuve remplie d'eau à 20°C est alors remontée permettant d'allonger les fibres dans l'eau.

Les fibres sont allongées avec la vitesse d'allongement de 1,2 mm/heure.

Lorsque l'allongement désiré est atteint, la petite cuve est abaissée et les fibres sont maintenues allongées pendant 14 heures sous une humidité relative de 65 %, 20°C.

6.2.1.2. Mode opératoire pour maintenir allongée une mèche de fibres sur une cellule appropriée

La mèche de fibres est enroulée sur une cellule et coincée à l'aide de "plombs" de platine (voir schéma page 94). Nous avons été obligés de prendre du platine parce qu'il ne forme pas d'amalgame avec le mercure. Ces plombs ont été réalisés à partir de fil de platine par fonte au chalumeau. Le plombage des fibres a été effectué comme précédemment à froid, en les rassemblant parallèlement les unes aux autres de façon à former une mèche de 75 mm de longueur plombée à une extrémité par du platine et à l'autre par du plomb.

Le côté de la mèche plombée au platine est passé dans la fente de la bague de la cellule (schéma page 94).

La cellule est fixée sur la mordache fixe de la micro-machine Chevenard (schéma 2, page 96). L'extrémité de la mèche plombée (en Pb) est alors serré dans l'étau de la mordache mobile.

Après allongement, la mèche est coincée sur la cellule à l'aide d'un deuxième plomb de platine.

Nous avons opéré aussi en collant la mèche sur la cellule à l'aide de colle de polychlorure de vinyle.



2



3



4



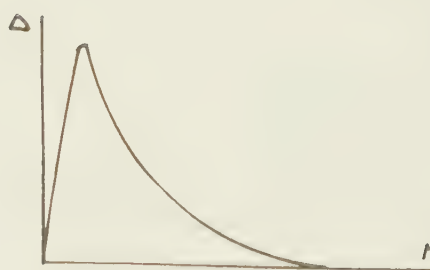
5

1



FIBRES

6



Hg



H₂O



CELLULE

6.2.2. MICROCALORIMETRIE A CONDUCTION CALVET

Les calories dégagées par la réaction au fur et à mesure qu'elles se produisent sont évacuées à travers les parois de la cellule de mesure, La mesure du flux thermique ainsi créé est effectuée au moyen d'une série de couples thermoélectriques dont les jonctions "chaudes" auscultent point par point la surface conductrice de la cellule, tandis que les jonctions "froides" sont maintenues à la température constante de l'enceinte extérieure. A chaque instant le débit thermique du milieu réactionnel est donc proportionnel à la différence de potentiel enregistrée aux bornes des couples. L'intégration de cette variable pendant la durée totale de la réaction permet de calculer la quantité de chaleur dégagée ou absorbée. Pour obtenir le maximum de précision et de stabilité, la tension électrique délivrée par le détecteur associé à la cellule de mesure est comparée à la tension de référence d'un détecteur identique accouplé à une cellule témoin absolument symétrique.

6.2.3. TECHNIQUES DE MESURES DE CHALEURS DE MOUILLAGE DE FIBRES CONDITIONNEES A 0 % HR

Les mesures de chaleurs de mouillage doivent être effectuées sur de très faibles quantités de matière (environ 10 mg).

L'échantillon étudié est introduit dans une cloche métallique perforée en le comprimant légèrement ou en le maintenant à l'aide d'un fil d'acier inoxydable (schéma 1, page 98).

Cette cloche métallique solidaire d'un contrepoids est portée dans une cellule de mesure dont le fond est occupé par une masse de mercure.

La cellule est portée dans une enceinte en verre qui peut être mise sous vide, ou à des humidités relatives données au moyen d'anhydride phosphorique ou de solutions salines saturées.

L'opérateur a la possibilité de maintenir dans l'enceinte les cloches métalliques au-dessus des cellules (schéma 2, page 98), ou

d'immerger les cloches métalliques dans le mercure (schéma 3, page 98).

L'enceinte est portée pendant trois jours à une pression réduite de 10^{-5} torr (schéma 2, page 98). Cette pression étant maintenue, la cloche métallique est immergée dans le mercure (schéma 3, page 98).

Dans cette position, les fibres desséchées restent parfaitement à l'abri de l'humidité de l'air ou de l'eau qui est introduite alors dans la cellule (schéma 4, page 98).

La cellule "laboratoire" ainsi préparée et la cellule "témoin" contenant les mêmes accessoires et le même nombre de cm^3 de liquide mais non les fibres, sont alors placées dans le calorimètre.

Lorsque l'équilibre est atteint on soulève la cloche métallique et les fibres se trouvent en contact avec l'eau (schéma 5, page 98).

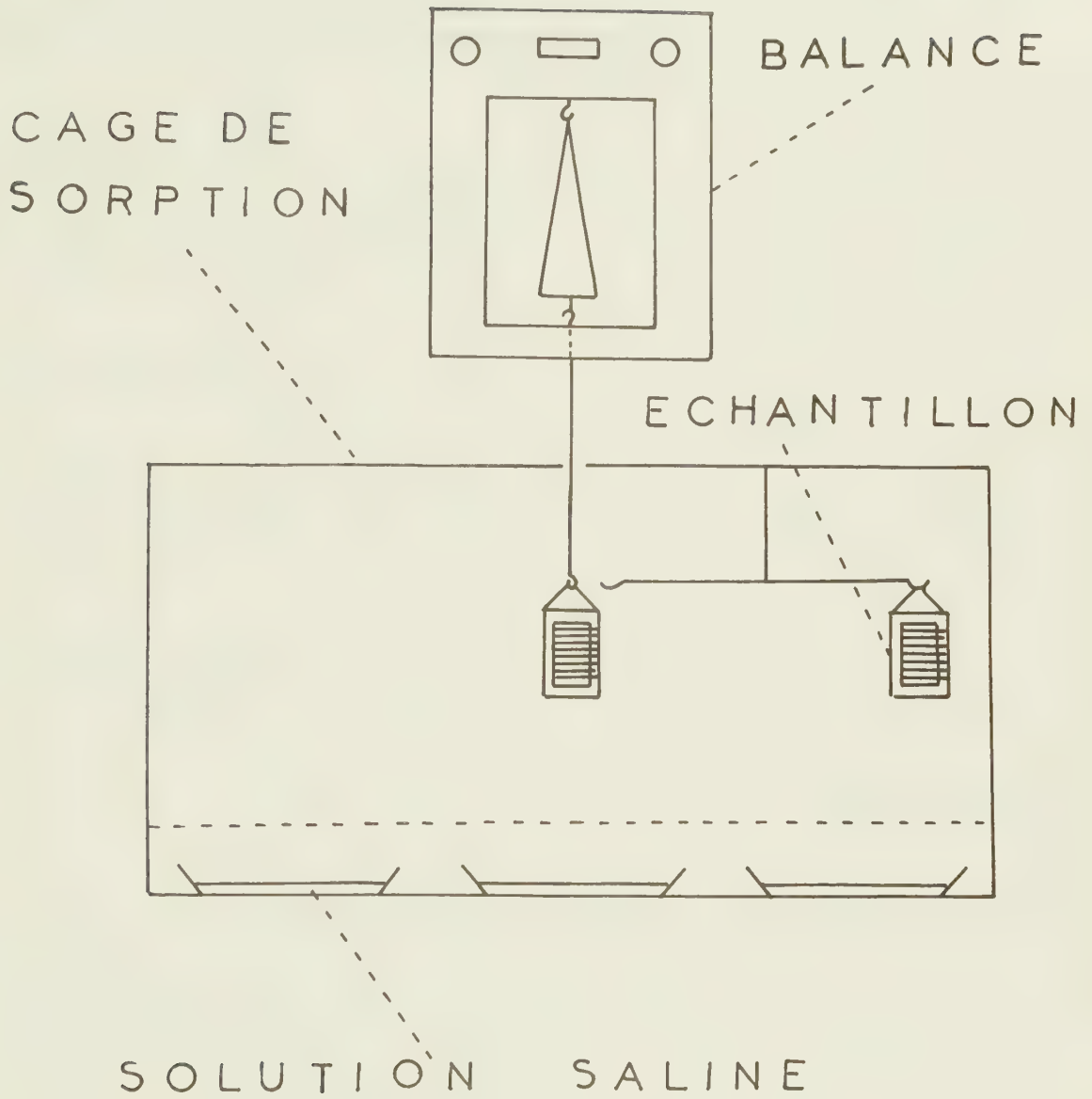
L'effet thermique obtenu est proportionnel à la surface de la courbe d'enregistrement (schéma 6, page 98).

L'intégration de la surface de la courbe obtenue est faite à l'aide d'un planimètre.

6.2.4. TECHNIQUES DE MESURES DE CHALEURS DE MOUILLAGES DE FIBRES CONDITIONNEES A 12 % D'HUMIDITE RELATIVE

L'échantillon étudié est introduit comme précédemment dans une cloche métallique qui est portée dans une cellule de mesure.

Cette cellule est portée 15 jours dans une enceinte sur P_{40}^{10} donnant une humidité relative de 0 % (schéma 2, page 98). La cloche métallique est alors immergée dans le mercure (schéma 3, page 98) et l'anhydride phosphorique est remplacé par une solution saturée de chlorure de lithium à 20°C donnant une humidité relative de 12 %. La cloche métallique est relevée au-dessus de la cellule (schéma 2, page 98) et maintenue pendant 15 jours, puis elle est immergée dans le mercure (schéma 3, page 98).



Les mesures de chaleur de mouillage sont faites comme précédemment.

6.2.5 TECHNIQUES DE MESURES DE CHALEURS DE MOUILLAGES DE FIBRES AYANT ETE ALLONGEES A UN ALLONGEMENT DONNE ET MAINTENUE A CET ALLON- GEMENT PENDANT LE MOUILLAGE

Cette étude a nécessité la réalisation de cellules appropriées (voir schéma page 94) et a présenté de réelles difficultés quant au mode opératoire pour maintenir une centaine de fibres allongées sur la cellule (voir 6.2.1.2.).

Les mesures de chaleurs de mouillage ont été faites de la même façon que dans le cas des fibres allongées et relâchées.

Remarque : Après chaque mesure de mouillage de l'ensemble (fibres + plombs nous avons coupé les fibres à ras des plombs et refait un essai de chaleur de mouillage des plombs.

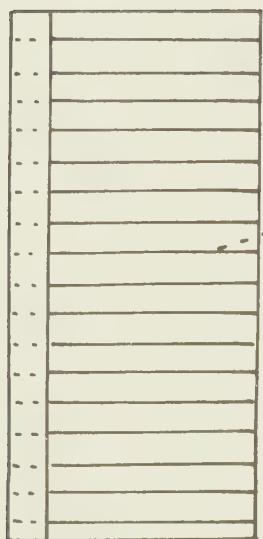
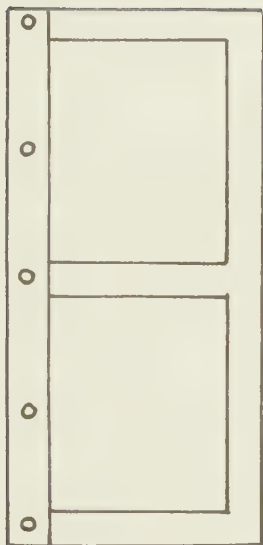
Cette mesure nous donnait alors la somme de l'effet mécanique et de la chaleur de mouillage des fibres coincées dans les plombs.

6.3. SORPTION

6.3.1. TECHNIQUES UTILISEES POUR LES MESURES DE SORPTION

Les mesures de la masse humide et sèche des fibres ont été faites en mettant les échantillons à étudier dans une cage de sorption conditionnée à l'aide de solutions salines. Ces échantillons ont été pesés, sans être retirés de l'enceinte, à l'aide d'une balance (précision 1/10 mg) située au-dessus de la cage (schéma page 101).

Il est possible dans ces cages d'isoler les bacs contenant les solutions salines de la partie supérieure de l'enceinte contenant les échantillons, c'est-à-dire que l'on peut remplacer les solutions salines sans modifier l'humidité relative de l'atmosphère dans laquelle les fibres ont été amenées à l'équilibre.



1

FIBRES



2

Pour mesurer nos reprises nous avons réalisé des cadres en laiton chromé (voir schéma page 103) pour maintenir les fibres allongées.

Mode opératoire

Une mèche de laine de 2,5 g est allongée et maintenue allongée par serrage dans le cadre. Une partie des fibres est libre et accessible (partie visible des fibres) et l'autre partie est pincée, donc cachée (schéma 1, page 103).

Cette mèche de fibres est portée dans une cage de sorption où on lui fait subir deux cycles de stabilisation, soit 7 jours à HR 100 %, 20°C, 14 jours sur P_4O_{10} à 20°C, 7 jours à HR 100 %, 20°C, 14 jours sur P_4O_{10} à 20°C. Le cadre portant la mèche de fibres est alors pesé dans cette atmosphère (masse M_0), porté 10 jours à HR 12 %, 20°C et pesé (masse M_{12}).

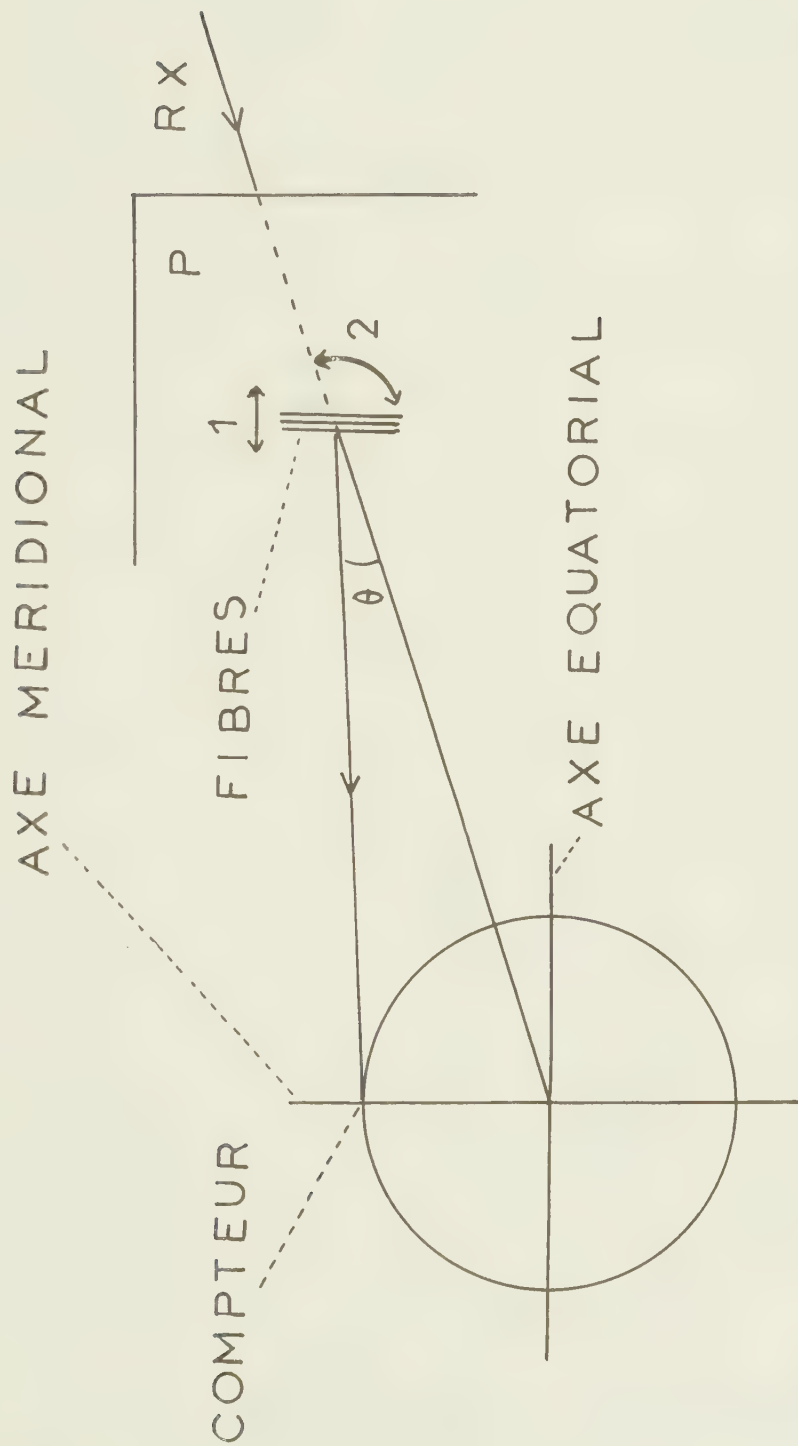
La partie visible des fibres est alors coupée (schéma 2, page 103) et le cadre est porté 7 jours à HR 100 % à 20°C, 14 jours sur P_4O_{10} à 20°C, ce qui représente un cycle de stabilisation.

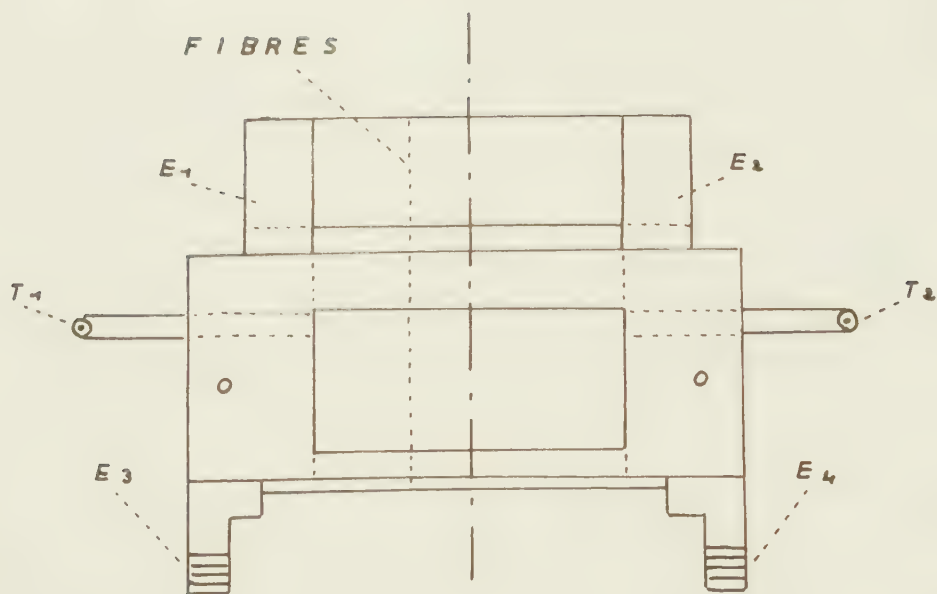
Ce cadre, avec les tronçons pincés des fibres, est pesé (masse m_0) porté 10 jours à HR 12 % à 20°C et pesé (masse m_{12}).

La différence $M_0 - m_0$ représente la masse de fibres coupées, conditionnées sur P_4O_{10} à 20°C.

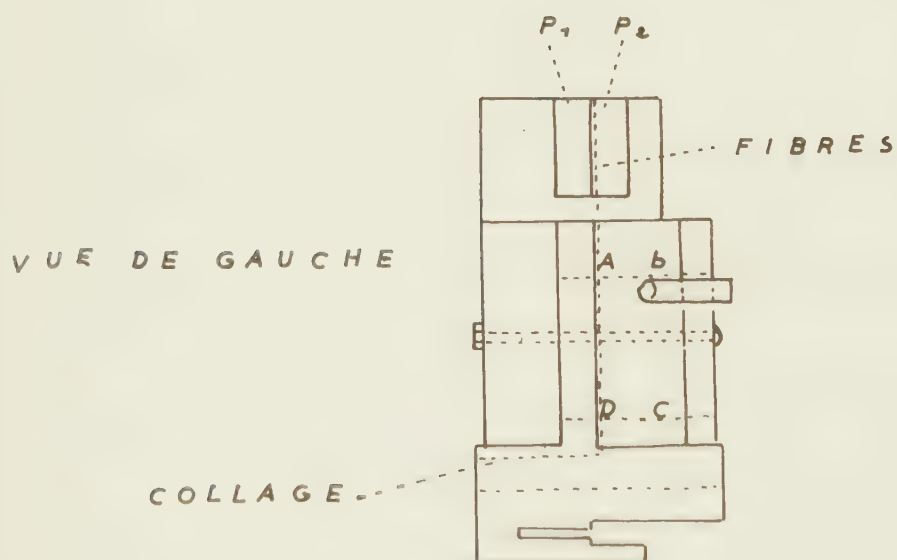
La différence $M_{12} - m_{12}$ représente la masse de fibres coupées, conditionnées à une HR de 12 % à 20°C.

Ainsi le rapport $\left(\frac{M_{12} - m_{12}}{M_0 - m_0} - 1 \right) 100$ représente la reprise en sorption de la mèche à une HR de 12 % à 20°C.





VUE DE FACE



VUE DE GAUCHE

6.4. RAYONS X

6.4.1. TECHNIQUES UTILISEES

Nous avons utilisé une méthode par transmission.

L'échantillon est constitué par une mèche plate de fibres de 0,6 mm d'épaisseur et placé verticalement au centre du diffractomètre dans un support qui permet (voir schéma page 105) :

- a) un mouvement alternatif de la mèche de fibres devant le faisceau de rayons X (mouvement 1),
- b) un mouvement de rotation de la mèche dans son plan (mouvement 2) autour de l'axe d'incidence des rayons X.

En ayant une position fixée du compteur, c'est-à-dire un angle θ donné et en faisant tourner la mèche de fibres dans le plan P nous enregistrons l'intensité de diffraction sur des cercles concentriques.

En faisant varier la position du compteur, c'est-à-dire l'angle θ , nous obtenons une série de diagrammes.

6.4.2. REALISATION D'UNE CELLULE SPECIALE

Cette cellule permet un allongement au mouillé à l'aide de la micro-machine Chevenard.

La mèche de fibres est collée à une extrémité à l'aide d'araldite à la base de la cellule et à l'autre extrémité entre deux plaques de chlorure de polyvinyle P_1 et P_2 qui peuvent être fixées à la mordache mobile de la micro-machine Chevenard permettant ainsi l'allongement. Les fibres sont maintenues allongées à l'aide de deux étriers E_1 et E_2 maintenant les plaques P_1 et P_2 (schéma page 106).

La mèche de fibres devant être étudiée aux rayons X se trouve dans une chambre (coupe ABCD) ayant deux tubulures latérales T_1 et T_2

permettant après mouillage le conditionnement des fibres.

La cellule est munie à sa base de deux étriers E_3 et E_4 permettant l'adaptation sur la micro-machine Chevenard et le Goniomètre Texture.

BIBLIOGRAPHIE

1. P. DE SANTIS, E. GIGLIO, A.M. LIQUORI, A. RIPAMONTI, Nature, 1965, 206, 456.
2. WOOD F., KING G., J.Text. Inst., 1963, 54, T 111.
3. FILSHIE B.K., ROGERS G.E., J.Mol. Biol., 1961, 3, 784.
4. FRASER R.D.B., MAC RAE T.P., Nature, 1959, 183, 592.
5. JOHNSON D.J., SIKORSKI J., Nature, 1962, 194, 31.
6. KASSENBECK P., Teintex, 1963, 28, 184.
7. JOHNSON D.J., SIKORSKI J., Nature, 1965, 205, 266.
8. WILSON H.R., J.Mol.Biol., 1963, 6, 474.
9. DOBB M.G., Nature, 1964, 202, 804.
10. KASSENBECK P., C.I.R.T.E.L., 1965, 1, 115.
11. GOODINGS A.C., Text.Res.J., 1950, 20, 454.
12. BENDIT E.G., Nature, 1957, 179, 535.
13. FRASER R.D.B., MAC RAE T.P., MILLER A., Nature, 1964, 203, 1231.
14. SKERTCHLY A.R.B., Nature, 1958, 181, 639.
15. ELLIOTT A., Text.Res.J., 1952, 22, 783.
16. BENDIT E.G., Text.Res.J., 1960, 30, 547.
17. SEGERMAN E., Nature, 1966, 210, 1258.
18. POHLE ELROY M., Textile Inds., 1950, 114, 98.
19. MONTGOMERY D.J., MILLOWAY W.T., Text.Res.J., 1952, 22, 729.
20. VOONG E.T.L., MONTGOMERY D.J., Text.Res.J., 1953, 23, 821.
21. WOOL SCIENCE REVIEW, 1952, 8, 33.
22. KRITZINGER C.C., LINHART H., VAN DER WESTHUYGEN A.W.G., Text.Res.J., 1964, 34, 518.
23. JAMES F.J.P., J.Text.Inst., 1963, 54, T 420.
24. COLLINS J.D., CHAIKIN M., C.I.R.T.E.L., 1965, 1, 571.
25. COLLINS J.D., CHAIKIN M., C.I.R.T.E.L., 1965, 1, 581.
26. FEUGHELMAN M., J.Text.Inst., 1954, 45, T 630.
27. WOOL SCIENCE REVIEW, 1954, 13, 47, 1955, 14, 27.
28. BANKY E.C., SLEN S.B., Text.Res.J., 1956, 26, 204.
29. WHITELEY K.J., J.Text.Inst., 1962, 53, T 553.
30. BALASUBRAMANIAM E., WHITELEY K.J., Text.Res.J., 1963, 33, 436.
31. FEUGHELMAN M., Nature, 1963, 200, 127.
32. WOOD G.C., J.Text. Inst., 1954, 45, T 462.
33. SPEAKMAN J.B., J.Text.Inst., 1926, 17, T 472.

34. SPEAKMAN J.B., J.Text.Inst., 1927, 18, T 431.
35. HALSEY G., EYRING H., Text.Res.J., 1946, 16, 329.
36. RIPA O., SPEAKMAN J.B., Text.Res.J., 1951, 21, 215.
37. FEUGHELMAN M., Text.Res.J., 1964, 34, 539.
38. MASON P., Kolloid Zeitschr., Zeitsch. für Polymere, 1965, 202, 2, 139.
39. SKERTCHLY A., Textile Institute and Industry, 1964, N°2, 40.
40. CIFERRI A., Trans. Far.Soc., 1963, 59, 562.
41. ANDREWS M.W., FEUGHELMAN M., MITCHELL W., Text.Res.J., 1962, 32, 421.
42. COLLINS J.D., CHAIKIN M., Text.Res.J., 1965, 35, 777.
43. MASON P., Kolloid Zeitschr., Zeitsch. für Polymere, 1967, 218, 1, 46.
44. FEUGHELMAN M., J.Appl. Polymer Sci., 1966, 10, 1937.
45. KATZ SIDNEY M., TOBOLOSKY A.W., Text. Res.J., 1950, 20, 87.
46. WHITE HOWARD J., STAM PAUL B., Text.Res.J., 1949, 19, 136.
47. WATT I.C., LEEDER J.D., C.I.R.T.E.L., 1965, 3, 39.
48. KING G., Trans. Far.Soc., 1945, 41, 325.
49. MAC LAREN A.D., ROWEN J.W., J.Polymer Sci., 1951, 7, 289.
50. WINDLE J.J., J.Polymer Sci., 1956, 21, 103.
51. HALY A.R., Australian J.Appl. Sci., 1958, 9, 410.
52. FEUGHELMAN M., J. Appl. Polymer Sci., 1959, 2, 189.
53. WATT I.C., Text.Res.J., 1962, 32, 1035.
54. WATT I.C., Text.Res.J., 1963, 33, 631.
55. BEHMANN F.W., MEISSNER H.D., J.Text.Inst., 1964, 55, T 308.
56. DOWNES J.G., NORDON P., Nature, 1964, 203, 719.
57. NITSCHKE G., Melliland Textilber., 1965, 46, 11.
58. WATT I.C., Nature, 1964, 201, 923.
59. WATT I.C., LEEDER J.D., J.Text.Inst., 1968, 59, 353.
60. WATT I.C., MAC MAHON G.B., Text.Res.J., 1966, 36, 738.
61. LEEDER J.D., WATT I.C., The J. of Physical Chemistry, 1965, 69, 3280.
62. JORDAN B.J., SPEAKMAN P.T., Nature, 1967, 215, 1194.
63. BURLEY R.W., NICHOLLS C.H., SPEAKMAN J.B., J.Text.Inst., 1955, 46, T 427.
64. DOWNES J.G., MACKAY B.H., J.Polymer Sci., 1958, 28, 45.
65. WATT I.C., Text.Res.J., 1960, 30, 443.
66. WATT I.C., Text.Res.J., 1960, 30, 644.
67. WATT I.C., ALGIE J.E., Text.Res.J., 1961, 31, 793.
68. KING G., WOOD F., J.Text.Inst., 1965, 56, T 215.
69. MAC MAHON G.B., WATT I.C., Text.Res.J., 1965, 35, 37.
70. WATT I.C., LEEDER J.D., J.Appl. Chem., 1968, 18, 1.

71. CHABERT J., Bulletin Inst.Text. France, 1966, 20,335.
72. CHABERT J., Bulletin Inst.Text.France, 1966, 20,553.
73. WINDLE J.J., J.Polymer Science, 1956, 21,103.
74. MITCHELL T.W., FEUGHELMAN M., Text.Res.J., 1960, 30,662.
75. FEUGHELMAN M., Text.Res.J., 1962,32,788.
76. FEUGHELMAN M., NORDON P., J.Appl. Polymer Sci., 1962,6, 670.
77. BENDIT E., FEUGHELMAN M., FRASER R.D.B., MAC RAE T.P., Text.Res.J.
1959, 29,284.
78. SKERTCHLY A.R.B., J.Text.Inst., 1964,55, T 154.
79. SKERTCHLY A.R.B., Nature, 1964, 202, 161.
80. SKERTCHLY A.R.B., J.Text. Inst., 1964, 55, T 324.
81. WATT I.C., KENNETT R.H., Text.Res.J., 1960, 30, 489.
82. FEUGHELMAN M., Text. Res.J., 1959, 24, 967.
83. HALY A.R., FEUGHELMAN M., J.Text.Inst., 1960, 51, T 573.
84. HALY A.R., FEUGHELMAN M., Text.Res.J., 1961,31,131.
85. HALY A.R., Text.Res.J., 1965, 35,889.
86. ASTBURY W.T., WOODS H.J., Phil.Trans. Roy.Soc.1933,232,333.
87. SHAW T.M., ELSKEN R.H., LUNDIN R.F., J.Text.Inst., 1960, 51, T 562.
88. WEST G.W., HALY A.R., FEUGHELMAN M., Text.Res.J., 1961,31,899.
89. LUNENSCHLOSS J., HUMMEL E., Textil-Praxis, 1959, N°9, 867.
90. DUSENBURY J.H., CHANG N.W., DANSIZER C.J., Text.Res.J., 1960, 30,290.
91. MACKAY B.H., DOWNES J.G., Text.Res.J., 1960, 30,628.
92. SPROULE D.O., J.Text.Inst., 1952, 43, T 455.
93. KARRHOLM E.M., SCHRODER B., Text.Res.J., 1953,23,207.
94. STAUFF D.W., MONTGOMERY D.J., J. of Appl. Physics, 1955,26,540.
95. ALGIE J.E., WATT I.C., Nature, 1962, 193, 972.
96. ALGIE J.E., Text.Res.J., 1964, 34, 273.
97. ALGIE J.E., Text.Res.J., 1964, 34, 477.
98. ALGIE J.E., Text.Res.J., 1964, 34, 1026.
99. ALGIE J.E., WATT I.C., Text.Res.J., 1965, 35, 922.
100. ALGIE J.E., Text.Res.J., 1966, 36,317.
101. ALGIE J.E., Text.Res.J., 1967,37,224.
102. ALGIE J.E., Kolloid Zeitschr., Zeitschrift für Polymere, 1968, 223, 13.
103. HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS
104. SPEAKMAN J.B., Trans.Faraday Soc.,1944, 40,6.

- 105 JORDAN B.J., SPEAKMAN P.T., C.I.R.T.E.L., 1965, 1, 229.
106 HALY A.R., FEUGHELMAN M., Text.Res.J., 1957, 27, 919.
107 WOOD F., KING G., C.I.R.T.E.L., 1965, 1, 529.

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement, seconde Thèse :

Strasbourg, le 30 septembre 1969

Le Président du Jury,

A. DELUZARCHE

VU et Permis d'imprimer

Strasbourg, le 13 octobre 1969

LE DOYEN,

J.H. VIVIEN

